UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 00043786 3

CHEMISCHE TECHNOLOGIE
IN EINZELDARSTELLUNGEN
HERAUSGEBER: PROF. DR. FERDINAND FISCHER
ALLGEMEINE CHEMISCHE TECHNOLOGIE

Sulfurieren
Alkalischmelze der Sulfosäuren
Esterifizieren

von

H. Wichelhaus

LEIPZIG 1910 OTTO SPAMER

Presented to
The Library
of the
University of Toronto
by
Professor J. Watson Bain

CHEMISCHE TECHNOLOGIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEBER: PROF. DR. FERD. FISCHER, GÖTTINGEN

ALLGEMEINE CHEMISCHE TECHNOLOGIE

J. Watson Bain

SULFURIEREN
ALKALISCHMELZE DER SULFOSÄUREN
ESTERIFIZIEREN

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

VON

HERMANN
DR. H. WICHELHAUS
GEHEIMER REG.-RAT, PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT
BERLIN

MIT 32 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL

LEIPZIG
VERLAG VON OTTO SPAMER
1911

Copyright 1911 by Otto Spamer, Leipzig.

TP
201
W5

609962
4.7.55

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Vorwort.

In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts war die Salpetersäure als Mittel zur Herstellung von Derivaten organischer Verbindungen allgemein anerkannt; daß aber die Schwefelsäure eine gleichwertige Rolle zu spielen bestimmt war, ahnte wohl kaum jemand.

Nitroderivate des Glycerins, der Cellulose, des Benzols usw. waren überall im Gebrauch, viele andere für besondere Zwecke unentbehrlich, während die Sulfosäuren organischer Verbindungen zwar unter dem Namen „*Frémy*sche Säuren" bekannt, aber durchaus nicht beliebt waren.

Nur wer minderwertige Glyceride auf Fettsäuren zu verarbeiten genötigt war, nahm mit der geringen Ausbeute, die vermittels der Sulfosäuren immerhin zu erzielen war, vorlieb. Die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure trat dabei deutlich hervor und führte zur Zerstörung des Glycerins, selbst wenn man die Temperatur ganz niedrig hielt.

Dieses Bild änderte sich völlig, als im Jahre 1869 die Alkalischmelze der Sulfosäuren in die Technik eingeführt wurde. Man sah, daß gute Ausbeuten zu erzielen und hohe Temperaturen ohne Schaden anzuwenden waren, wenn man die Eigentümlichkeiten der in Betracht kommenden Verbindungen genau beobachtete.

Genaue Berechnung aber war in diesem Zusammenhange von Hause aus erforderlich, weil nun isomere Verbindungen, α- und β-Naphthalinsulfosäure darzustellen waren; nur wenn Mengenverhältnisse, Zeitdauer der Einwirkung, Temperatur usw. mit größter Strenge eingehalten wurden, lieferten die Sulfosäuren α- und β-Naphthol in befriedigendem Maße. Dieser mit den nicht besonders geeigneten Einrichtungen, welche die Firma *Kunheim & Co.* in ihrer Schwefelsäure-Fabrik am Kreuzberge bei Berlin zur Verfügung stellte, mühsam ausgearbeitete Betrieb hatte 1869 geringen Umfang, weil nur α-Naphthol Verwendung fand. Jetzt ist die β-Verbindung bedeutend mehr im Gebrauch, so daß jährlich etwa 8000 t β-Naphthol und höchstens 1000 t α-Naphthol hergestellt werden. Außer zwei Berliner Fabriken sind mehrere andere daran beteiligt.

Auf das Naphthol-Patent folgte noch in demselben Jahre dasjenige, welches die Verwendung der Alkalischmelze der Sulfosäuren bei Alizarin schützte. Erst dadurch wurde die berühmte, auf die Bromverbindungen des Anthrachinons begründete Synthese eine Industrie. Diese Entwicklung nahm allerdings mehrere Jahre in Anspruch, weil die Beziehungen der Sulfosäuren

zu den Hydroxylderivaten sich beim Anthrachinon ganz unerwartet gestalteten. Alle darauf verwendete Arbeit lohnte sich aber nicht bloß für die Alizarinindustrie, sondern für die Benutzung der Schwefelsäure im allgemeinen, weil die Erfahrungen auf dem ganzen Gebiete außerordentlich erweitert wurden. Die Sulfosäuren wurden für die Herstellung organischer Farbstoffe so wichtig, daß *H. Brunck* zu Anfang dieses Jahrhunderts mit Recht sagen konnte (Chem. Industrie 1903, 588):

„Was wäre die ganze Farbenindustrie ohne die heutzutage zu tausendfältiger Anwendung gelangte Technik der Sulfonierung mit rauchender Säure, der Alkalischmelze, der Erzeugung billigen Schwefelsäureanhydrids!"

Parallel mit dieser Entwicklung geht eine ähnliche. Schon *Runge* empfahl im Jahre 1834 die aus Olivenöl und Schwefelsäure hergestellte Säure als Beize; die viel bekanntere Verwendung der Ricinusölsulfosäure beginnt erst mit dem Jahre 1871. Dann wurde auch die letztere so wichtig, daß die Sulfurierung überhaupt ein Verfahren ist, welches die besondere Behandlung in dieser Schrift geboten erscheinen läßt.

Wegen naheliegender Beziehungen ist die Esterifizierung usw. mit hinzugezogen worden.

Bei der Zusammenstellung des Materials hat mir Herr Dr. *L. Frank* vortreffliche Hilfe geleistet.

Den Firmen *Cassella & Co.*, *Schütze & Co.* in Oggersheim, *Opitz & Kloz G. m. b. H.* in Leipzig und *C. Heckmann* in Berlin bin ich für Überlassung von Zeichnungen besonders dankbar.

H. Wichelhaus.

Inhaltsverzeichnis.

Sulfurierung 1
Darstellung des Türkischrotöls 12
Versäuerung der Fette 25
Darstellung von Sulfosäuren 43
Alkalischmelze der Sulfosäuren 93
Esterifizierung 103
Sachregister 125
Namenregister 128
Patentregister 129

Sulfurierung.

Eine der Hauptaufgaben der Öle und Fette verarbeitenden Industrie besteht in der Spaltung dieser Körper in Fettsäure einerseits und Glycerin andererseits, die beide große wirtschaftliche Bedeutung haben.

Diese Spaltung verläuft nach der Gleichung:

$$C_3H_5\begin{matrix}R'\\R''\\R'''\end{matrix} \rightleftarrows C_3H_5(OH)_3 + R'H + R''H + R'''H,$$

ist also eine umkehrbare Reaktion. In den weitaus häufigsten Fällen wird das Fettsäureradikal R′ gleich R″ und R‴ sein.

Da obige Gleichung besagt, daß eine Verseifung stattfindet, muß dieser Prozeß bei Gegenwart von Wasser allein stattfinden können. In praxi ist die Fettspaltung mit Wasser allein auch aufgenommen worden, es ist aber bekannt, daß die Verseifung oder Hydrolyse durch Gegenwart von Katalysatoren, wie Säure oder Alkali, stark beschleunigt wird, und zudem das Gleichgewicht weit nach der Seite der freien Fettsäuren und des freien Glycerins verschoben wird. Infolgedessen bedient man sich in der Praxis der Fettspaltung auch der katalytischen Wirkung dieser Körper. Als basische Katalysatoren dienen Calcium-, Magnesium- und Zink-Hydroxyd, als saurer für Zwecke der Fettspaltung nur Schwefelsäure (abgesehen vom *Twitchell*-Reagens).

Natürlich wirken die anderen in Betracht kommenden Mineralsäuren, Salpetersäure und Salzsäure, ebenfalls als Katalysatoren; aber Salpetersäure kann nicht verwandt werden wegen ihrer stark oxydierenden Wirkung auf organische Körper, und so bleibt nur noch die Wahl zwischen Salzsäure und Schwefelsäure. Hier entscheidet die Wirtschaftlichkeit zugunsten letzterer, da mit ihr ein viel höherer Spaltungsgrad der Fette erreicht wird, was sich aus eingehenden Versuchen von *Lewkowitsch*[1] ergibt.

Den Stillstand der Reaktion bei Salzsäure, nachdem etwa 75% Fettsäure abgespalten sind, erklärt *Lewkowitsch* wohl mit Recht dadurch, daß das System Fett—Wasser—Salzsäure, wegen der geringen Löslichkeit[2] der Fette in Wasser, nicht homogen ist, daß also die Theorien des chemischen Gleichgewichtes, die ja streng nur für homogene Systeme gelten, nicht auf diesen Fall ohne weiteres angewandt werden können.

---

[1] *Lewkowitsch:* Öle, Fette und Wachse 1905, 45.

[2] *Wegscheider:* Monatshefte f. Chemie 1908, 83, 233.

Betrachten wir dagegen die Fettspaltung mit Schwefelsäure, so sehen wir, daß der Spaltungsgrad von 90% viel schneller erreicht wird (bei allerdings konzentrierterer Säure). Das können wir erklären durch die Annahme, daß das System Fett—Wasser—Schwefelsäure gewissermaßen „homogener" ist als das erstere. Dafür sprechen verschiedene Tatsachen:

Es ist bekannt, daß die Sulfofettsäuren, wie sie sich bei Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Fette bilden, eine stark emulsionierende Kraft haben. Sie werden also durch ihre Anwesenheit das System „homogener" machen. Nach *Lewkowitsch* ergibt sich nun, daß bei einer 70proz. Säure nur noch ein Spaltungsgrad von 47,7% erreicht wird, was beweist, daß in der Tat die sich mit konzentrierterer Säure bildenden Sulfoverbindungen diesen Einfluß haben. Eine andere Stütze für diese Hypothese liefert der sog. „*Twitchell*-Prozeß", bei dem bekanntlich die Fette mit Hilfe sulfoaromatischer Verbindungen durch 0,1% Schwefelsäure (von der Fettmenge) gespalten werden, was auch auf die emulsionsfördernde Wirkung dieser Sulfoverbindungen zurückzuführen ist. Man kann sich vorstellen, daß ein Teil der freien Schwefelsäure zuerst mit den ungespaltenen Fetten Sulfosäuren bildet, wodurch die ganze Masse emulsioniert wird, daß sodann ein zweiter Teil der freien Schwefelsäure die Fette spaltet. Beim folgenden Einleiten von Dampf werden die Sulfosäuren zerlegt und der Prozeß beginnt von neuem.

Die Frage nach dem quantitativen Verlauf der Reaktion bei der Hydrolyse der Glyceride wurde zuerst von *Geitel*[1] (dem sich später *Lewkowitsch*[2] anschloß) näher untersucht, nachdem schon *Wright*[3] vermutet hatte, daß diese Reaktion stufenweise verläuft. Die Arbeiten *Geitels* ergaben, daß die Spaltung nicht, wie man etwa annehmen könnte, im Sinne der Gleichung:

$$C_3H_5R_3 + 3\,H_2O \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3\,RH\,, \qquad (I)$$

also quadrimolekular, verläuft, sondern daß sie in drei Stufen vor sich geht:

$$\begin{aligned} C_3H_5R_3 + H_2O &\longrightarrow C_3H_5R_2(OH) + RH \\ C_3H_5R_2(OH) + H_2O &\longrightarrow C_3H_5R(OH)_2 + RH \\ C_3H_5R(OH)_2 + H_2O &\longrightarrow C_3H_5(OH)_3 + RH\,. \end{aligned} \qquad (II)$$

Zuerst bildet sich also aus dem Triglycerid ein Diglycerid in bimolekularer Reaktion, sodann wieder in bimolekularer Reaktion aus dem Diglycerid ein Monoglycerid, das dann ebenso weiter in Glycerin und Fettsäure gespalten wird.

Geitels Resultate, die vom theoretischen Standpunkt aus richtig sind, wurden aber mit Recht wegen nicht ganz einwandfreier Versuchsbedingungen angegriffen[4]. Die Kritik *Balbianos*, *Henriques*, *Fantos*, *Stritars*, *Marcussons*,

[1] Journ. f. prakt. Chemie 1897 (55), 429; 1898 (57), 113.

[2] Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 1107; Proc. Chem. Soc. 1899, 190; Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1900, 89.

[3] Animal and vegetable fats and oils. London 1894.

[4] Ausführliche Literatur hierüber siehe: *Wegscheider:* Monatshefte f. Chemie 1908, 83; *Ulzer* u. *Klimont:* Chemie der Fette 1906, 219.

Abels, *Kremanns*, *Wegscheiders* u. a. zeigt zum mindesten, daß diese Frage nach dem Reaktionsverlauf in praxi noch nicht ganz aufgeklärt ist.

Vom theoretischen Standpunkt jedoch ist es ziemlich sicher, daß die Reaktion nicht quadrimolekular verläuft, sondern niederer Ordnung ist. Das folgt aus der dynamischen Theorie des Massenwirkungsgesetzes, nach dem es erforderlich ist, daß alle miteinander reagierenden Moleküle in einem Punkte miteinander zusammenstoßen, wenn eben eine Reaktion stattfinden soll. Es ist nun unwahrscheinlicher, daß, wie es Gleichung (I) fordert, 4 Moleküle in einem Punkte zusammentreffen, als daß, nach Gleichung (II), nur deren zwei zusammentreffen. Damit wird auch Gleichung (II) selbst wahrscheinlicher, d. h. der stufenweise Reaktionsverlauf.

Eine Bestätigung dieser Annahme können wir in der Seltenheit höherer als bimolekularer Reaktionen sehen[1].

Einen direkten Beweis für den bimolekularen Reaktionsverlauf, durch Bestimmung der Ordnungszahl der Reaktion, hat *Kremann*[2] für die Verseifung des Triacetins mit Natronlauge in wässeriger Lösung gegeben.

Ulzer und *Klimont* weisen darauf hin, daß schon infolge der Gegenwart zweier primärer und eines sekundären Hydroxyls im Glycerin der Verseifungsvorgang mindestens in zwei Phasen verlaufen müßte, also etwa zuerst unter Bildung des Monoglycerids:

$$\begin{array}{l} CH_2R \quad H_2O \qquad\quad RH \quad CH_2OH \\ \dot{C}HR + \qquad \rightarrow \qquad + \dot{C}HR \\ CH_2R \quad H_2O \qquad\quad RH \quad CH_2OH \end{array} \qquad (a)$$

dann:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \qquad\qquad\quad CH_2OH \\ \dot{C}HR \quad + H_2O \rightarrow RH + \dot{C}HOH \\ CH_2OH \qquad\qquad\quad CH_2OH \end{array} \qquad (b)$$

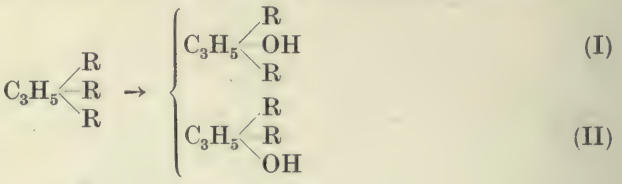
wodurch die Reaktion also auch niederer Ordnung würde.

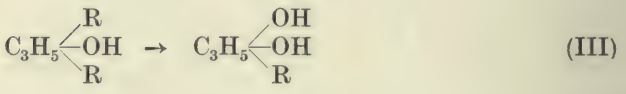
Nach Gleichung (II) sollte man erwarten, daß man das Di- und Monoglycerid analytisch feststellen könnte. Es hat sich bis jetzt aber gezeigt, daß diese Verbindungen nie im Laufe der Reaktion nachzuweisen waren. Diese Tatsache läßt sich jedoch nicht zugunsten der quadrimolekularen Reaktion (Gleichung I) deuten, da nach *Wegscheider* die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden ersten Phasen von Gleichung (II) so groß sind, daß in praxi nur immer Triglycerid und Glycerin vorhanden sind (neben freier Säure). Nur im Falle der Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure könnten nach *Wegscheider*[3] nachweisbare Mengen Di- und Monoglycerid entstehen, in verdünnter Lösung nicht.

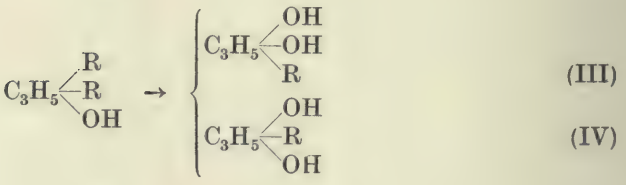
Es sei noch bemerkt, daß nach *Stritar* und *Fanto*[4] die durch Gleichung (II)

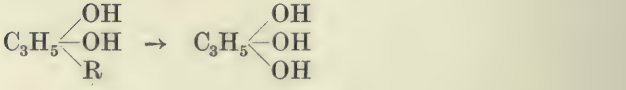
[1] *Nernst:* Theoret. Chemie 1909, 444, 564.
[2] Monatshefte f. Chemie 1906, 607.
[3] Chem.-Ztg. 1909, 1220 und l. c.
[4] Monatshefte f. Chemie 1907, 383.

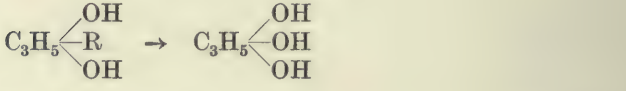
wiedergegebene Reaktion möglicherweise viel komplizierter verläuft, unter Berücksichtigung der Isomerieverhältnisse. Die Verseifung ginge dann nicht wie in Gleichung (II) in drei Phasen vor sich, sondern in sieben, was folgendes Schema veranschaulichen würde (bei drei gleichen Fettsäureradikalen):











das sind im ganzen sieben Reaktionen.

Alle diese Betrachtungen gelten jedoch streng nur für homogene Systeme; sie dürfen also auf die Verseifung der Fette und Öle, die wohl ausschließlich im heterogenen System verläuft, nur mit Vorsicht und von Fall zu Fall angewandt werden, und die vermittelnde Ansicht *Balbianos*, daß die Verseifung theoretisch zwar bimolekular (also stufenweise) erfolge, in praxi aber quadrimolekular erscheine, hat vieles für sich.

Daß diese theoretisch erhaltenen Resultate auch der Prüfung im großen standhalten, hat zuerst *Kellner*[1] gezeigt. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die Alkaliverseifung und die Verseifung nach *Krebitz* in praxi quadrimolekular verläuft (siehe dazu *Wegscheider*[2]), während die Autoklavenverseifung, die fermentative Spaltung und die *Twitchell*-Spaltung stufenweise vor sich gehe.

Wir geben hier die Versuchsreihe mit dem *Twitchell*-Reagens wieder, da dieses Spaltungsverfahren wohl die größte Analogie mit der Schwefelsäureverseifung hat.

Gereinigtes Palmkernöl und Wasser (im Verhältnis 4 : 1) wurden durch Dampf zum Sieden erhitzt und dann mit etwas Schwefelsäure und 0,75%

[1] Chem.-Ztg. 1909, 453, 661, 993, 1251.
[2] Chem.-Ztg. 1909, 1220.

Twitchell-Reagens versetzt. Nach 24stündigem Kochen wurde der Dampf abgestellt, wodurch sich das Glycerinwasser zu Boden setzte, das man nach längerem Stehen abließ. Danach wurde Wasser zugegeben (die halbe Menge des zuerst zugesetzten) und weitere 12 Stunden gekocht. Am Ende dieser Zeit wird dann die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat gefällt und absitzen gelassen.

Aus einer so ausgeführten Spaltung wurden zu bestimmten Zeiten Proben genommen und darin, nach vollständigem Auswaschen der Schwefelsäure mit Wasser, Säurezahl, Verseifungszahl und Glyceringehalt festgestellt.

Versuch	Säurezahl	Verseifungszahl	Freie Fettsäure	$C_3H_5(OH)_3$-Gehalt nach tetramol. Spalt.	Analyse
1	56,9	241,7	22,05	10,10	11,36
2	91,9	242,0	35,63	8,2	10,32
3	122,4	244,8	47,43	6,69	8,72
4	177,5	248,9	68,81	3,90	5,15
5	210,3	252,0	81,54	2,27	2,87

Konstruiert man mit Hilfe dieser Daten eine Kurve, indem man auf der Abszissenachse die Prozentzahlen freier Fettsäure, auf der Ordinatenachse die Prozentzahlen der in dem partiell verseiften Fettkörper noch enthaltenen Mengen Glycerin abträgt, so ergibt sich bei tetramolekularer Spaltung eine Gerade *A*, während die stufenweise Spaltung durch eine Kurve wiedergegeben wird. Wie man sieht, erhält man mittels des analytisch festgestellten Glyceringehaltes in der Tat eine Kurve.

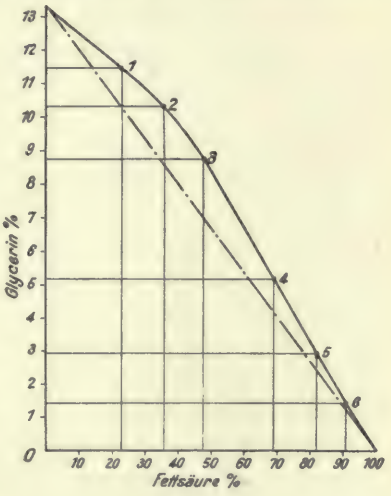


Fig. 1.

Bei der eigentlichen Sulfurierung der Fette und Öle haben wir es (abgesehen von der Verseifung) mit drei Vorgängen zu tun: 1. kann die Schwefelsäure in das Glyceridmolekül eintreten unter Bildung von Sulfoverbindungen, 2. kann sie ihre bekannte polymerisierende und 3. ihre anhydrisierende Wirkung ausüben, wenn sie in geeigneter Konzentration ist. Diese drei Vorgänge werden wir fast immer zusammenfinden, und dadurch wird es naturgemäß äußerst schwierig, eine einheitliche Reaktion aus der großen Zahl der neben- und nacheinander möglichen auszusondern. So erklären sich auch die vielen oft gegensätzlichen Ansichten über die Sulfurierung der Fettkörper.

Die grundlegende Arbeit über diese Reaktion verdanken wir *Frémy*[1], der sie in zwei wesentlichen Zügen schon richtig deutete: Verseifung und

[1] Annales de Chim. et de Phys. 1836, 63.

Umwandlung der flüssigen Ölsäure in feste Oxystearinsäure. Er gab den Anstoß zu ihrer weiteren theoretischen Untersuchung, wie auch zu ihrer Anwendung in der Technik.

Die beiden hauptsächlich in diesem Zusammenhang in Betracht kommenden Fettsäuren sind in der Stearinindustrie Ölsäure, beim Türkischrotöl Ölsäure und Ricinolsäure.

Die Konstitutionsformeln dieser Verbindungen werden am schnellsten einige Anhaltspunkte geben für ihre Reaktionen mit Schwefelsäure.

Die Ölsäure ist Oktadeken-10-Säure-1 $C_{18}H_{34}O_2$:

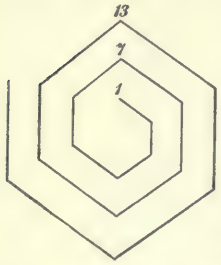
$$CH_3(CH_2)_6 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H,$$

enthält also eine Doppelbindung.

Die Ricinolsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, ist eine Oxysäure, und zwar d-Oktadeken-9 ol-12-Säure-1

$$CH_3(CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$$

und hat in der 12-Stellung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.



Beide Säuren haben eine große Zahl Kohlenstoffatome und neigen infolgedessen schon an und für sich zur Bildung intramolekularer Reaktionsprodukte. (Solche Verbindungen entstehen nach *Wetterkamp*[1] schon beim Stehen der freien Ricinolsäure.) Diese Tatsache erklärt sich noch besser, wenn man sich die räumliche Struktur eines solchen großen Moleküls vor Augen hält. Im Raume werden sich natürlich verschiedene Atome übereinander befinden, also etwa 1 über 7 und 13 usw.

Neben der Carboxylgruppe enthalten beide Säuren die reaktionsfähige Doppelbindung; der Charakter der Hydroxylgruppe in der Ricinolsäure wird verstärkt durch die Nähe der Doppelbindung.

Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure wird die Doppelbindung aufgelöst und es entsteht hauptsächlich ein saurer Sulfo-Ester:

$$CH_3(CH_2)_6 \cdot \underset{H}{CH} - \underset{SO_4H}{CH} \cdot (CH_2)_8CO_2H$$

mit der Sulfogruppe in 10-Stellung.

Saytzeff[2] sowie *Geitel*[3] stellten diese Verbindung (und Salze davon) her durch Eintragen von Schwefelsäure in abgekühlte Ölsäure. Die wässerige Lösung gibt mit Kochsalz ein Natriumsalz. Aus einer konzentrierten Lösung der Sulfoverbindung scheidet sich bei längerem Stehen in der Kälte 10-Oxystearinsäure ab:

---

[1] Diss. Zürich 1909.
[2] Journ. f. prakt. Chemie 1887 (35), 369.
[3] Journ. f. prakt. Chemie 1888 (37), 53.

$$CH_3(CH_2)_6 \cdot \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle \cdot}{CH}} - \underset{\displaystyle SO_4H}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H + H_2O \rightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_6CH_2 \cdot CH(OH)(CH_2)_8 \cdot CO_2H + H_2SO_4 .$$

Diese Oxysäure lagert sich, besonders beim Erwärmen, teilweise in das 1-4-Lacton um unter Wasserabspaltung[1], [2], [3]:

$$C_{14}H_{29} \cdot \underline{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$$

Diese Reaktion: Ersatz der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ist bekanntlich von großer Wichtigkeit für die Technik, da es durch sie gelingt, aus der flüssigen Ölsäure die feste Oxystearinsäure, d. h. festes Kerzenmaterial herzustellen.

Sehr ausführliche Versuche, im Hinblick auf das praktische Interesse, hat *Lewkowitsch*[4] unternommen, um die günstigsten Bedingungen für die „Sulfurierung der Ölsäure" festzustellen. Sie sind deshalb von großem Werte, weil sie diese Reaktion von der quantitativen Seite betrachten.

Lewkowitsch sulfurierte gekühlte Ölsäure tropfenweise mit Säure verschiedener Konzentration unter Rühren. Die Temperatur blieb hierbei unterhalb 5°, eine Verkohlung, oder Entwicklung von schwefliger Säure trat nicht ein. Die Reaktionsmasse wurde mit heißem Wasser zersetzt und gut ausgewaschen und dann die Jodzahl des Produktes bestimmt als Maß der noch vorhandenen ungesättigten Verbindungen.

Es ergibt sich zuerst, daß die Reaktion um so vollkommener (in bezug auf Bildung gesättigter Bindungen) verläuft, je größer der Überschuß an Säure ist, steigend von 1 auf 2 und 3 Moleküle. Andererseits zeigt sich, daß die Konzentration nicht denselben Einfluß hat: bei einer Schwefelsäure von 95% scheint das Optimum an Ausbeute zu liegen, höhere wie niedere Konzentrationen sind nicht so vorteilhaft. Im ganzen wird das beste Resultat bei 3 Molekülen Schwefelsäure von 95% erreicht. Eine ausreichende Erklärung, weshalb eine höhere Schwefelsäurekonzentration ungünstiger wirkt, fehlt zurzeit noch. (Siehe folgende Tabelle, S. 8.)

Dubovitz[5] versuchte ebenfalls die quantitative Seite dieser Reaktion aufzuhellen, indem er von der Tatsache ausgeht, daß in praxi die Ausbeuten an Oxystearinsäure viel größer sind (meist doppelt so groß), als man sie nach der Formel:

$$C_{17}H_{34}(SO_4H)(CO_2H) \rightarrow C_{17}H_{34}(OH)(CO_2H)$$

berechnet. Auf Grund seiner Untersuchungen, auf die später (S. 38) zurückzukommen ist, gibt er der Reaktion die Formel:

---

[1] Journ. f. prakt. Chemie 1888 (37), 53.
[2] *Shukof* u. *Schestakoff:* Journ. f. prakt. Chemie 1903 (67), 414.
[3] *Ssabanejew:* Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1885, 35.
[4] Journ. Chem. Soc. 1897, 389; 1908, 489. Technologie II, 636.
[5] Augsburger Seifens.-Ztg. 1908, 728.

$$\begin{matrix} C_{17}H_{34} \cdot CO_2H \\ SO_4 \\ C_{17}H_{34} \cdot CO_2H \end{matrix} \rightarrow 2\,C_{17}H_{34}(OH)(CO_2H)$$

die einer doppelt so großen Ausbeute entspricht als erstere.

Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Stärke auf Ölsäure (von der Jodzahl 80) bei 5° nach *Lewkowitsch*.

Ölsäure	Schwefelsäure		Jodzahl des Produktes
Moleküle	enthaltend H_2SO_4 Prozent	Moleküle	
1	95	1	39,83
1	95	1	33,73
1	95	1	47,23
1	103 (rauchende Säure)	1	26,26
1	103 (rauchende Säure)	1	20,43
1	95	2	10,9
1	95	2	10,86
1	95	2	10,28
1	95	2	11,15
1	95	2	14,99
1	92	2	23,02
1	92	2	24,06
1	103 (rauchende Säure)	2	10,28
1	100,5 (Gemisch rauch. u. konz. Säure)	2	14,40
1	100,5 (Gemisch rauch. u. konz. Säure)	2	14,41
1	95	2,5	16,73
1	92,5	2,5	23,60
1	93	2,5	19,61
1	95	3	6,74
1	95	3	8,46
1	103 (rauchende Säure)	3	16,04

Nach *Juillard*[1] bildet sich aus der Oxystearinsäure ein einbasisches Kondensationsprodukt:

$$OH \cdot C_{17}H_{34}CO_2C_{17}H_{34}CO_2H$$

und ein zweibasisches:

$$O\begin{matrix} C_{17}H_{34} \cdot CO_2H \\ C_{17}H_{34} \cdot CO_2H \end{matrix}$$

Doch ist damit die Zahl der möglichen Reaktionen noch nicht erschöpft.

[1] Bulletin de la Soc. chim. Paris 1894 (XI), 280.

Noch verwickelter liegen diese Verhältnisse bei der Sulfurierung der Ricinolsäure, folglich auch beim Türkischrotöl aus Ricinusöl.

Nach den Untersuchungen *Grüns*[1] und *Woldenbergs* sowie *Wetterkamps*[2] reagiert Ricinolsäure mit Schwefelsäure nicht analog der Ölsäure. Durch den orientierenden Einfluß der Hydroxylgruppe entsteht bei der Sulfurierung nicht, wie man danach erwarten könnte, die 10-12-Dioxysäure:

$$CH_3(CH_2)_5 \cdot \overset{12}{\underset{\underset{OH}{|}}{CH}} \cdot CH_2 \cdot \overset{10}{\underset{\underset{OH}{|}}{CH}} \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$$

sondern die 9-12-Dioxysäure:

$$CH_3(CH_2)_5 \cdot \overset{12}{\underset{\underset{OH}{|}}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{9}{\underset{\underset{OH}{|}}{CH}} \cdot (CH_2)_7CO_2H\,.$$

Ob bei diesen Reaktionen die Schwefelsäure zuerst an die Doppelbindung angelagert wird und die Hydroxylgruppe esterifiziert wird, wonach dann die Schwefelsäure unter Anhydrisierung abgespalten wird, oder ob zuerst Anhydrisierung unter Bildung des Ricinolsäure-Ricinolesters eintritt unter folgender Addition der Schwefelsäure konnte nicht festgestellt werden[3].

Aus allen Versuchen *Grüns* und seiner Mitarbeiter ergibt sich jedoch die große Tendenz zur Anhydrisierung der Ricinolsäure und ihrer Derivate. Am stärksten scheint diese Eigenschaft ausgeprägt am Schwefelsäureester der Ricinolsäure selbst, aus dem beim Kochen mit Wasser ein innerer Ester entsteht:

$$2\,CH_3(CH_2)_5CH(OSO_3H)CH_2 \cdot CH = CH(CH_2)_7CO_2H + H_2O \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_5 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OH \\ \quad\;\; | \\ H \cdot C \cdot O \cdot CO(CH_2)_7CH = CHCH_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_5CH_3 + 2\,H_2SO_4 \\ \quad\;\; \cdot \\ \;\; H_2C \\ \quad\;\; \cdot \\ \qquad CH = CH(CH_2)_7CO_2H\,. \end{array}$$

Diese Verbindung löst sich ebenso wie der Schwefelsäureester in Wasser und bildet ebenso Salze. Den Ester stellte *Grün* her aus Chlorsulfonsäure und Ricinolsäure in ätherischer Lösung.

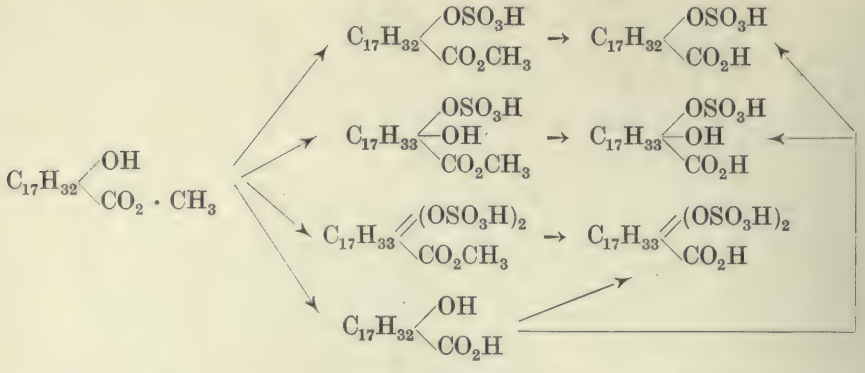
Aus der oben erwähnten Dioxystearinsäure bildet sich das Anhydrid[4], [5], [6]

$$C_{17}H_{33}(OH)_2COO \cdot C_{17}H_{33}(OH)CO_2H\,.$$

Ebenso wird die Schwefelsäure auf die Triglyceride der Öl- und Ricinolsäure einwirken, wobei natürlich die Zahl der möglichen Fälle noch größer

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. 1909, 490; Habilitationsschrift Zürich 1908, 58.
[2] Diss. Zürich 1909.
[3] Siehe auch *Chonowsky:* Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1909, 3339.
[4] *Benedikt* u. *Ulzer:* Monatshefte f. Chemie 1887, 208.
[5] *Juillard:* Bulletin de la Soc. chim. Paris 1894 (XI), 280.
[6] *Grün:* l. c.

wird. Ein schematisches Beispiel hierfür haben *Grün* und *Woldenberg* bei dem Methylester der Ricinolsäure, der erst nur eine Säuregruppe enthält, gegeben.



Während die Arbeiten *Grüns* und seiner Mitarbeiter die Vorgänge als solche aufzuklären suchen, beschäftigen sich eine Reihe meist älterer Arbeiten mit der Frage nach der Zusammensetzung des fertigen Produktes.

Die Untersuchungen von *Müller-Jacobs*, von *Liechti* und *Suida* sind in ihren Ergebnissen ziemlich abweichend von denen späterer Forscher; so mag es genügen, die Gleichungen anzuführen, die sie ableiteten für den Sulfurierungsprozeß.

Nach *Müller-Jacobs*[1] wirkt Schwefelsäure auf Olivenöl (und ähnlich auf Ricinusöl) nach der Formel:

$$(C_{18}H_{33}O_3)_3C_3H_5 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 3\,C_{18}H_{34}SO_5 + C_3H_5(OH)_3,$$

es entstände also neben einer Sulfoverbindung freies Glycerin.

Im Gegensatze hierzu und mit Recht behaupten *Liechti* und *Suida*[2], daß die Schwefelsäure nur eine teilweise Verseifung bewirke und mit dem Triglyceridmolekül als solches reagiere. Für die Sulfurierung von Olivenöl geben sie die Formel:

$$2\,C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + H_2SO_4 + 8\,H_2O \rightarrow C_{42}H_{82}O_{12}S + 4\,C_{18}H_{36}O_3.$$

Auf Ricinusöl wirkt nach ihnen die Säure nach der Gleichung:

$$(C_{18}H_{33}O_3)_3C_3H_5 + 13\,H_2SO_4 \rightarrow 4\,C_{18}H_{33}O_5 + 12\,SO_2 + 10\,H_2O + \left.\begin{matrix} C_{18}H_{33}O_5 \\ \diagdown\!\!\diagup SO_4 \\ C_{18}H_{33}O_5 \end{matrix}\right\} (C_3H_5OH)_2.$$

Geitel nimmt an, daß vorwiegend saure Ester entstehen bei der Sulfurierung des Olivenöls[3]. Er gibt diesen Verbindungen die Formeln:

---

[1] D. R. P. Nr. 17 264; Dinglers Polytechn. Journ. 251, 254, 302, 449, 547.
[2] Mitt. des Gewerbemuseums Wien 1883, 1884.
[3] Journ. f. prakt. Chemie 1888 (37), 53.

$$\left.\begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 \\ C_{18}H_{34}(SO_4H)O_2 \\ C_{18}H_{34}(OH)O_2 \end{matrix}\right\} C_3H_5 \quad \text{und} \quad SO_4\begin{matrix}\diagup (CO_2H)C_{17}H_{34} \\ \diagdown (CO_2H)C_{17}H_{34}\end{matrix},$$

beide bilden leicht Salze.

Nach den grundlegenden Arbeiten *Juillards*[1] hat erstere Verbindung die Formel:

$$\left.\begin{matrix} SO_2OH \cdot C_{17}H_{34}CO_2 \\ (C_{17}H_{34}CO_2)_2 \end{matrix}\right\} C_3H_5,$$

es ist also noch keine Hydroxylgruppe eingetreten, die Schwefelsäure hat sich nur an die Doppelbindung angelagert. Neben dieser Monosulfoverbindung entstehen noch die analogen Di- und Trisulfoverbindungen. Sie sind schwache Säuren. Durch Alkalien werden sie zuerst in Glycerin und die entsprechenden Säuren $SO_2OHC_{17}H_{34}CO_2H$ usw. gespalten, erst zuletzt eliminiert das Alkali den Sulforest. In dem wasserlöslichen Teil des Türkischrotöls fand er eine Verbindung der Formel:

$$OHSO_2OC_{17}H_{34}CO_2C_{17}H_{34}CO_2H,$$

die bei der Verseifung die Verbindung:

$$OHC_{17}H_{34}CO_2 \cdot C_{17}H_{34}CO_2H$$

liefert. Im unlöslichen Teil befindet sich Ölsäure, Oxystearinsäure und das Anhydrid $C_{17}H_{34}CO \cdot O$ dieser Säure. Vor allem aber erkannte *Juillard* die große Tendenz der Sulfoverbindungen zur Bildung von Polymerisationsprodukten und inneren Anhydriden. So entsteht z. B. aus dem Sulfoester $C_{17}H_{33}(SO_4H)CO_2H$ der Ricinolsäure eine Verbindung:

$$\begin{matrix} OC - C_{17}H_{32}SO_4H \\ | \\ O - C_{17}H_{32}CO_2H \end{matrix}.$$

Besonders sind in dem wasserunlöslichen Teile des Ricinus-Türkischrotöles hohe Polymerisationsprodukte enthalten: Di- bis Pentaricinolsäuren. Während *Juillard* annimmt, daß das Glycerin einen notwendigen Bestandteil des Türkischrotöles bildet, bemerkt *Scheuner-Kestner*[2], dem wir auch wichtige Untersuchungen über die Rotöle verdanken, daß man aus freier Ricinolsäure ebenso gute Produkte erhalte, wie aus dem Glycerid. Die nicht sulfurierten und folglich wasserunlöslichen Produkte des Ricinus-Türkischrotöls bilden nach *Scheurer-Kestner* etwa ein Drittel des gesamten Öles.

Herbig[3] untersuchte besonders die Sulfurierung des Olivenöls. Seine Arbeiten, die mit größter analytischer Exaktheit ausgeführt sind, zeigen, daß bei dieser Reaktion eine Oxydation unter Bildung von schwefliger Säure nur in ganz geringem Maße auftritt. Im allgemeinen ist die in Reaktion getretene

[1] Arch. de Genève 1890, 1891; Bulletin de la Soc. chim. Paris 1891; 1894 (XI), 280; Bulletin de la Soc. chim. de Mulh. 1892, 415.

[2] Bulletin de la Soc. chim. de Mulh. 1890; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 1891, 158.

[3] Färber-Ztg. 1902, 1903, 1904; *Hefter:* Technologie der Fette und Öle, Bd. 3.

Schwefelsäuremenge äquivalent derjenigen Menge Ölsäure, die zur Bildung von Sulfostearinsäure verbraucht wird. Das Glycerin konnte er in der Unterlauge nachweisen, es ist nicht wahrscheinlich, daß es als Glycerinschwefelsäure darin vorhanden ist. Die übrigen Arbeiten *Herbigs* kommen vor allem der Analyse der Türkischrotöle zugute.

Bogajewsky[1] hat — in allgemeinen Zügen — eine plausible Erklärung des Reaktionsverlaufes bei der Sulfurierung gegeben. Nach ihm verläuft diese Reaktion bei Einwirkung von $^1/_2$ bis 3 Teilen Säure auf 1 Teil Triglycerid folgendermaßen. Zuerst entsteht nach der Formel:

$$C_3H_5(C_{17}H_{32}OH \cdot CO_2)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$HOC_{17}H_{32}CO_2H + (HOC_{17}H_{32}CO_2)_2C_3H_5 \cdot OSO_3H$$

eine Glycerinschwefelsäure, die sich dann umlagert in $(HOSO_2 \cdot CH_{17}H_{32}CO_2) \cdot C_3H_5OH$. Der Säurerest wandert also in die Ricinolsäure. Diese Verbindung zerfällt beim Stehen, und zwar leicht, wenn die Sulfurierungstemperatur hoch und die Säuremenge groß war. In der Praxis wird die Reaktion in diesem Stadium durch Waschen unterbrochen. Läßt man sie jedoch weitergehen, so tritt Polymerisation ein (unter Bildung der *Juillard*schen Polyricinolsäuren).

Behandelt man das Reaktionsgemisch vor Bildung dieser Polymerisationsprodukte mit der 30 bis 50fachen Menge Wasser, so zersetzen sich die Sulfoverbindungen nach längerem Stehen:

$$(HOSO_2O \cdot C_{17}H_{32}CO_2)(HOC_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5(OH) + 2H_2O \rightarrow$$
$$HOC_{17}H_{32}CO_2H + HOSO_2O \cdot C_{17}H_{32}CO_2H + C_3H_5(OH)_3.$$

Die hierbei entstandene Sulfoverbindung spaltet sich bei weiterem Kochen (siehe S. 18) nach der Formel:

$$HOSO_3C_{17}H_{32}CO_2H + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HOC_{17}H_{32}CO_2H.$$

Ähnlich spaltet sich die erste Sulfoglyceridverbindung auch beim Kochen mit weniger Wasser.

Darstellung des Türkischrotöls.

Die Türkischrotöle sind Gemische komplizierter Zusammensetzung, die aus Ricinusöl, Olivenöl und verwandten Ölen dargestellt werden durch Sulfurieren und nachfolgende Neutralisation mit Laugen. Ihre wirksamen Bestandteile sind höhere Fettsäuren und deren Sulfosäuren in Form ihrer Alkalisalze und Polymerisationsprodukte der Fettsäuren.

Diese Öle werden als Vorbeize in der „Türkischrot"-Färberei, in der Appretur, in der Spinnerei und Weberei verwandt.

Wie schon der Name andeutet, stammt diese Beize aus dem Orient, und zwar wurde sie von den Indern zuerst angewandt, die ihre Gewebe in dem sog. „Weißbade", das hauptsächlich aus an der Luft ranzig gewordenem Öl und Alkali bestand, zur Färbung präparierten. Zu diesem Zwecke

[1] Chem. Centralbl. 1897, II, 335; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 29.

wurden die Gewebe vor der Färbung wiederholt in das Weißbad gebracht und nahmen so im Laufe von Wochen die Menge Öl auf, die zur Fixierung des Farbstoffes genügte.

Um die Mitte des 18. Jahrhunderts kam dann dieses Präparierverfahren nach Frankreich, wo man das Öl als „Tournant-Öl" bezeichnete. In dem zeitraubenden und darum kostspieligen Weißbadprozeß fand das Türkischrotöl-Verfahren aber nur in geringem Maße Aufnahme.

Erst als verschiedene Forscher darauf hinwiesen (so *Runge* in seiner Farbenchemie, 1834), daß mit Schwefelsäure behandelte Öle das Weißbad ersetzten, und sich gleichzeitig ergab, daß diese Öle von den Geweben in einem einzigen Bade in genügender Menge aufgenommen wurden, änderte sich dies. Nachdem schon verschiedene Färbereien mit den Sulfoleaten gearbeitet hatten, traten 1877 — annähernd zu gleicher Zeit — zwei Fabriken mit ihren durch Sulfurierung gewonnenen Türkischrotölen auf den Markt, und von dieser Zeit datiert eine neue Periode der Türkischrot-Färberei.

Es war dies die Firma *Sumner & Co.* in Manchester, deren Chemiker Dr. *Wuth* ein Natronrotöl herstellte, und die Firma *Lhonoré & Co.* in Havre, deren Chemiker *Storck* ein Ammoniakrotöl herstellte. Diese beiden Produkte verdrängten dann in kurzer Zeit die alten Ölbeizen.

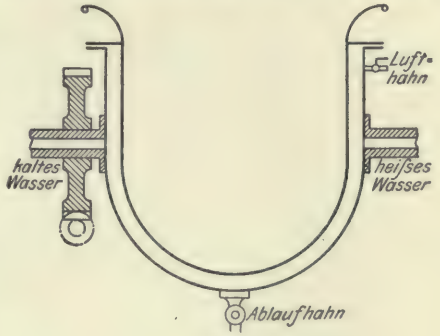


Fig. 2.

Eine ausführliche Geschichte dieses Färbeverfahrens hat *Storck* in *Laubers* Handbuch des Zeugdrucks (Bd. 2) gegeben; auch im Bulletin de la Soc. industr. de Mulhouse von 1909 finden sich viele geschichtliche Daten darüber.

Die Herstellung der Türkischrotöle zerfällt in drei Teile: die Sulfurierung, das Waschen des sulfurierten Öles und die „Einstellung", d. h. die teilweise oder vollständige Neutralisierung des gewaschenen Öles mit einem Alkali und Verdünnung mit Wasser auf den gewünschten Fettgehalt.

Die wichtigste Operation, von der die Güte des fertigen Produktes abhängt, ist die Sulfurierung, und es empfiehlt sich, nachdem einmal für ein gewisses Öl günstige Sulfurierungsbedingungen gefunden sind, nicht wieder davon abzugehen.

Zur Herstellung kleiner Mengen Türkischrotöles arbeitet man in Töpfen aus Steingut oder Emaille, die in einem Wasserbad stehen; die Säure mischt man mit einem Glasstab oder einer Rührkrücke in das Öl. In den Färbereien nimmt man auch sog. Duplexkessel, die wegen des Wassermantels sehr praktisch sind. Ihre Einrichtung ist leicht aus Fig. 2 zu erkennen. Für größere Ölmengen nimmt man einen mit Blei ausgeschlagenen Holzbottich, der oft bis zu 1000 l faßt und zur Kühlung mit Bleischlange und Mantel versehen ist. In verschiedenen Höhen sind Bleihähne angebracht.

Da bei diesen Ölmengen durch Krücken nur unvollkommene Mischung der Säure mit dem Öl erreicht wird, setzt man in den Bottich ein Rührwerk aus Holz oder verbleitem Eisen. Eisenteile dürfen mit dem Öl nicht in Berührung kommen, auch sollen etwaige Holzteile der Apparate nicht miteinander verleimt sein. Das Sulfuriergefäß stellt man erhöht auf, damit das sulfurierte Öl zum Waschen durch einen Bodenhahn in das tiefer stehende Waschgefäß — Holzbottich von entsprechenden Dimensionen — laufen kann und so kein zeitraubendes Umschöpfen nötig wird. Der Behälter für die Schwefelsäure, aus Blei oder Steingut, liegt über dem Sulfuriergefäß. Ein dünnes Blei- oder Glasrohr, das einen Hahn hat, führt die Säure bis an die Wand des Bottichs, um Verspritzen zu vermeiden.

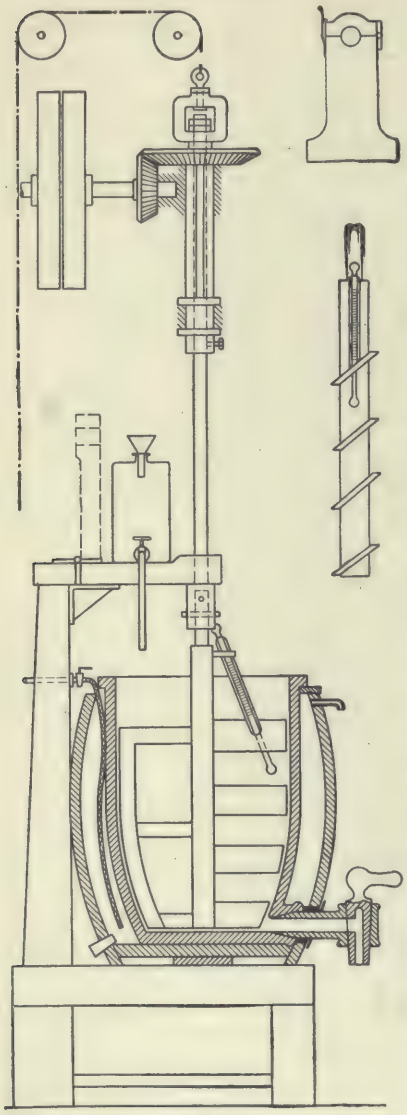


Fig. 3.

Erban gibt einen Sulfurierapparat an, der schnell zusammengestellt werden kann und im folgenden beschrieben ist[1].

Das eigentliche Sulfuriergefäß ist ein Steinzeugtopf von ungefähr 90 l Inhalt, mit Hahn aus gleichem Material. Dieser Topf wird in ein Holzfaß so eingesetzt, daß ein Hohlraum zwischen den Wänden bleibt, der als Mantel für heißes oder kaltes Wasser dient. Der Weg, den dieses Wasser nimmt, ist aus der Figur leicht ersichtlich. Der Boden des Fasses wird durch ein Holzkreuz gestützt wegen des großen Gewichtes des gefüllten Topfes. Der Rührer hat einen der Topfwand möglichst nahe kommenden Flügel, um die an der Wand befindliche kältere Ölschicht wegzuführen. Zur vertikalen Mischung der Ölmasse sind 3 bis 4 schräg gestellte Schaufeln vorhanden. Die unterste Horizontalschaufel bestreicht fast den Boden des Topfes. Der Rührer macht etwa 30 bis 40 Touren. Ein Thermometer, an dem 30 und 40° als Grenzen der Reaktionstemperatur besonders bezeichnet sind, ist durch eine Bohrung der obersten Rührschaufel eingesetzt.

[1] Garnfärberei mit Azoentwicklern. Berlin 1906.

obersten Rührschaufel eingesetzt. Das ganze Rührwerk ist so eingebaut, daß es schnell ausgetauscht werden kann.

Im Großbetriebe verwendet man auch Sulfuriergefäße, die den Agitatoren der Petroleumindustrie gleichen, bei denen also komprimierte Luft zum Mischen dient. Eine leicht verständliche Apparatur für die Darstellung im großen zeigt auch Fig. 4.

Nachdem man die Türkischrotöle zuerst aus Olivenöl hergestellt hatte, wandte man sich bald — zuerst in England — dem Ricinusöl zu, welches heute fast ausschließlich genommen wird, hauptsächlich seines Preises wegen; doch kommen auch Produkte aus Arachisöl, Baumwollsaatöl und Olein vor, letzteres besonders in Mischung mit Ricinusöl.

Andere Öle wurden von *Erban* und *Mebus*[1] auf ihre Eignung für Türkischrotöl untersucht: Leinöl, Rüböl, Fischtran und Kokosfett, von *Herbig*[2] noch Sesamöl. Es zeigte sich, daß höchstens Kokosfett ein Öl lieferte, das sich zur Appretur eignet. Nach *H. Schmid*[3] soll Kokosfett auch in der Praxis als Beize dienen.

Die zu verarbeitenden Öle müssen so rein wie möglich, also erster Pressung sein. Nur selten wird man ein solches Öl mit zweiter Pressung mischen oder stark gefärbte Öle nehmen. Das Ricinusöl soll ein spez. Gewicht von etwa 0,96 haben und sich vollkommen in 2 Vol. 90proz. Alkohol bei 15° auflösen. Die Schwefelsäure ist reine, eisenfreie von 66° Bé; sie soll möglichst kalt sein.

Das Öl soll mit einer Temperatur von 15 bis 20° in das Sulfuriergefäß kommen. Damit es diese Temperatur annimmt, läßt man es schon am Tage vor der Sulfurierung im Arbeitsraume stehen. Da das Ricinusöl speziell eins der viscosesten Öle ist, darf man nicht viel unter diese Temperatur gehen, sonst würde das Rührwerk viel Arbeit gebrauchen und es könnten leicht Stellen im Öl bleiben, die sich nicht mit der übrigen Menge vermischen.

Wie sich aus der Natur der Schwefelsäure ergibt, muß vor allem eine zu heftige Einwirkung derselben auf das Öl vermieden werden, da es sonst braun oder schwarz wird durch kohlige Ausscheidungen und dadurch wertlos.

Man läßt die Säure in ununterbrochenem Strahle durch ein Rohr von 3 bis 4 mm Lumen einfließen, nachdem das Rührwerk in Gang gesetzt ist. Die günstigste Reaktionstemperatur liegt für Ricinusöl bei 35°, für Olivenöl bei etwa 30°. Trotzdem auch bei höherer Temperatur, nach *Lochtin*[4] sogar bei 70°, die Reaktion noch regelmäßig verläuft, geht man nicht höher. Der oft bemerkbare Geruch von Schwefeldioxyd rührt von der Einwirkung der Schwefelsäure auf im Öl enthaltene Eiweißstoffe her. Eine schädliche Temperaturerhöhung zeigt sich erst dann, wenn in der Ölmasse Gasblasen von Schwefeldioxyd sichtbar werden und das Öl sich schwärzt. Dann oxydiert die Säure das Öl selbst und man muß, um die Reaktion zu hindern, entweder die

[1] Zeitschr. f. Farben-Ind. 1907, 169, 185.
[2] Färber-Ztg. 1903, 293.
[3] Färber-Ztg. 1902, 361.
[4] Dinglers polytechn. Journ. 1895, 595.

Säure eine Zeitlang abstellen oder stärker unter schnellerem Rühren kühlen. Doch läßt man die Temperatur nicht sinken, da sich dadurch die Reaktion verlangsamt und das Öl, wie schon erwähnt, sehr viscos wird. Letzterer Umstand hat oft zur Folge, daß im Öl unsulfurierte Stellen bleiben, was sich später beim Neutralisieren erst zu erkennen gibt durch Bildung weißer unlöslicher Klumpen. Meist kann man sie durch Siebe herausnehmen; gelingt dies nicht vollständig, so ist das Öl für Färbereizwecke unbrauchbar, da diese Klumpen beim Färben Schmierflecken geben und etwaige weiße Dessinteile gelblich färben.

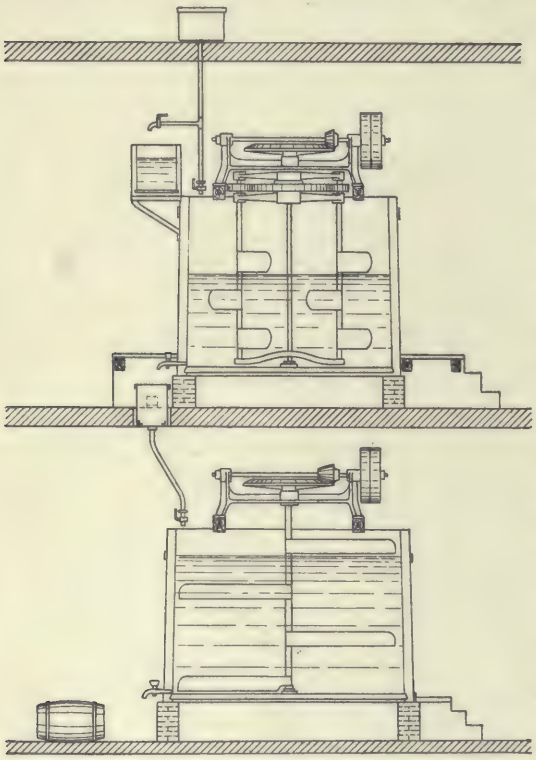


Fig. 4.

Das Rührwerk ist während der Säurezugabe immer in lebhaftem Gang zu halten, um das Niedersinken der schweren Säure auf den Boden zu vermeiden, wo sie wegen ihrer hohen Konzentration dann das Öl verbrennen würde. Aus diesem Grunde bringt man auch möglichst nahe am Boden einen horizontalen Rührflügel an. Es empfiehlt sich nicht, die Säure in großen Portionen zuzugeben, allerdings braucht man sie auch nicht tropfenweise zufließen zu lassen.

Die Säuremenge, die im Durchschnitt bei Ricinusöl 20 bis 25%, bei Olivenöl 30 bis 40% der angewandten Ölmenge beträgt, läuft für 100 k Öl beispielsweise in etwa 6 Stunden ein. Ist das Sulfuriergefäß mit Kühlvorrichtung versehen, so kann man etwas kürzere Zeit für den Säurezufluß rechnen, wobei dann aber die Reaktion sorgfältiger zu beobachten ist.

Nachdem die ganze Säure verrührt ist, läuft der Rührer noch 2 Stunden weiter; danach läßt man das Öl im selben Bottich eine Nacht, oft auch noch länger — je nach Erfahrung — stehen. Das in den Faßhähnen befindliche Öl, das nicht mit in Reaktion treten kann, gibt man mehrere Male zur Hauptmenge zurück.

Kennt man durch die Erfahrung noch nicht die Zeit, nach der die Einwirkung der Säure praktisch als beendet anzusehen ist, so bringt man 15 bis 20 Tropfen des Öles in ein Reagensglas, das zu $^3/_4$ mit Wasser von etwa 35° gefüllt ist und gibt hierzu 5 Tropfen Natronlauge von 20° Bé. Löst sich das

Öl beim Schütteln auf, so ist die Sulfurierung beendet. Löst es sich nicht, so läßt man es noch so lange mit der Säure in Berührung, bis Lösung eintritt, was nach mehreren Stunden dann sicher der Fall ist.

In diesem Stadium muß die Reaktion zwischen Öl und Säure unterbrochen werden, um ein taugliches Produkt zu erhalten. Dies geschieht durch wiederholtes Waschen mit Wasser. Dazu bringt man das sulfurierte Öl in einen Waschbottich, der mit einem Rührer versehen ist (man kann natürlich auch im Sulfuriergefäß waschen) und der unterhalb des Sulfuriergefäßes steht. Sulfuriert man in kleinen Portionen, so bringt man besser den Inhalt mehrerer Töpfe in einen Waschbottich.

Zur Vermeidung größerer Verluste an Fettsäuren und Sulfofettsäuren bei dieser Operation setzt man dem Waschwasser ein Mittel zu, das diese Säuren ausfällt: Kochsalz oder besser Glaubersalz, durch welch letzteres man keine neuen Elemente in das Öl bringt. Nur bei der ersten Waschung kann man das Salz weglassen, da die starke Schwefelsäure noch konzentriert genug bleibt, um ebenso wie diese Salze zu wirken. Im Großen wendet man jedoch sogleich einen Salzzusatz an. Wäscht man, wie vielfach üblich, in der Wärme, bei etwa 40°, so ist Natriumsulfat auf jeden Fall vorzuziehen, da andernfalls die freie Schwefelsäure, wie auch die Sulfosäuren aus dem Kochsalz Salzsäure freimachen, die ihrerseits leicht die Sulfosäuren in Fettsäuren und Schwefelsäure spaltet, wodurch also die Sulfurierung zum Teil rückgängig gemacht würde. Diese Reaktion mit Kochsalz tritt besonders ein bei der ersten Waschung, wenn die freie Schwefelsäure am konzentriertesten ist, und auch, wenn mit warmer Salzlösung gewaschen wird.

Die Verluste, die beim Waschen mit Wasser allein entstehen, gehen aus den Versuchen *Herbigs*[1] (mit 100 g Olivenöl) hervor. Danach hatte mit Glaubersalz gewaschenes sulfuriertes Öl einen Gehalt von 6,5% durch Salzsäure abspaltbarer Schwefelsäure. Wäscht man dasselbe Öl aber mit Wasser allein, so enthält es nach dem Waschen nur 0,9% abspaltbarer Schwefelsäure, während sich im Waschwasser 5,3 g Sulfofettsäuren fanden.

Es genügt, etwa 5proz. Salzlösungen zu nehmen. Nach *Beltzer*[2] läßt eine kalte 3proz. Kochsalzlösung 8 bis 10% Schwefelsäure im Öl, eine auf 50° erwärmte Lösung 5%.

Das Waschwasser wird unter lebhaftem Rühren in das Öl gegeben, wobei sich eine milchige Emulsion bildet. Die Menge des Wassers ist jedesmal gleich dem 2 bis 3fachen der Ölmenge. Nach dem Einrühren läßt man 12 Stunden ruhig stehen; das Wasser sinkt zu Boden und trennt sich fast vollständig vom Öl. Nach dieser Zeit wird das Wasser so gut wie möglich durch einen Hahn am Boden abgelassen und zum zweiten Male ebenso gewaschen, doch läßt man jetzt etwa die doppelte Zeit stehen. Um die Schwefelsäure ganz zu entfernen (bei Ammoniakrotölen) ist meist ein drittes Waschen nötig. Gibt dann das Waschwasser keine saure Reaktion mehr mit Lackmuspapier, so zieht man es sorgfältig ab und entfernt die letzten Mengen Wasser, wenn möglich, indem man das Faß zum Bodenhahn hin neigt.

[1] Chem. Revue 1906, 241.

[2] Revue génér. de chim. pure et appl. 1903, 360.

Da bei weit geöffnetem Hahn das ausfließende Wasser leicht Wirbel bildet, in die das Öl hineingezogen wird, schließt man den Hahn ab und zu für einen Augenblick beim Ablassen. Stellt man das Öl in einen besonderen Bottich ein, so ist es vorteilhafter, dasselbe durch einen Hahn abzulassen, der sich etwa in mittlerer Faßhöhe befindet; es bleibt so das Waschwasser im Faß und nicht soviel Öl an den Wandungen hängen.

Das saure Waschwasser, das etwa 5% Glycerin enthält, läßt man als wertlos in einen Kanal fließen. Der Vorschlag des „*Syndicat internat. des producteurs de glycérine*“[1], das glycerinhaltige Waschwasser zu neutralisieren und zu konzentrieren, hat nicht Anwendung gefunden.

Bei Natronrotölen braucht man die Schwefelsäure nicht so sorgfältig zu entfernen (will man nicht an Lauge sparen), da diese beim Neutralisieren in beständiges und darum unschädliches Glaubersalz übergeführt wird.

Ammoniakrotöle müssen dagegen immer sorgfältig ausgewaschen werden vor dem Neutralisieren. Das sich sonst bildende Ammoniumsulfat ist in der Wärme (d. h. also beim Trocknen nach der Ölbeize) nicht beständig, besonders, wie es scheint, bei Gegenwart von organischen Körpern. So kommt es, daß mit schlecht ausgewaschenen Ammoniakrotölen behandelte Garne nach dem Trocknen oft gelbliche Stellen zeigen, was auf die Wirkung der freien Schwefelsäure zurückzuführen ist, die bei der Zersetzung des Ammoniumsulfats auf der Faser zurückbleibt und sie verbrennt, während das Ammoniak sich verflüchtigt. Dazu mag dann die freie Schwefelsäure ihrerseits noch aus den Sulfosäuren Schwefelsäure frei machen.

Beltzer konnte so bei Ammoniakrotölen durch Versuche, deren Bedingungen aus der folgenden Tabelle (S. 19) leicht ersichtlich sind, den zerstörenden Einfluß der Schwefelsäure auf die Faser zeigen.

Die zu Appreturölen dienenden Türkischrotöle werden vor der Neutralisation kurze Zeit (etwa 10 Minuten) mit Wasser gekocht.

Zur Neutralisierung des sulfurierten Öles wird Natronlauge, Ammoniak, Soda, selten Kalilauge genommen.

Diese Operation wird im Waschbottich vorgenommen. Soll das Öl besonders rein sein, so löst man das sulfurierte und gewaschene Öl erst einmal in Lauge, fällt es daraus wieder mit überschüssiger Salzsäure und neutralisiert es dann zum zweiten Male.

Die erforderliche Menge Lauge (etwa 2 bis 5% Na_2O auf sulfuriertes Öl berechnet) wird unter gutem Rühren zum Öl gebracht, das sich dabei erst milchig trübt, zuletzt aber wieder klar und durchsichtig wird. Wenn das Öl hierbei anfängt Schaum zu bilden, ist genügend Lauge zugegeben und weiterer Zusatz unnötig (erforderlichenfalls prüft man erst im Reagensrohr mit Lackmus).

Neutralisiert man mit Sodalösung, so darf diese nur langsam eingerührt werden, da sonst starke Kohlensäureentwicklung und Übersteigen eintreten kann. Die Laugen nimmt man in Verdünnungen von etwa 20 bis 36° Bé.

Schließlich setzt man dem neutralisierten Öl noch so viel Wasser hinzu, daß es auf den gewünschten Fettgehalt kommt.

[1] Corps gras 1906, 114.

Zugfestigkeit von Baumwollgarn, Kette 16 (auf 100,0 m aufgespulten Faden berechnet).

Abgekochtes Garn	Garn nach Passage durch 10proz. NH_3-Rotöl, schwach alkalisch		Dasselbe Garn, Kette 16, nach Passage durch 10proz. NH_3-Rotöl aus unvollständig (2 mal) ausgewaschenem Öl; stark alkalisch 3 Std. bei 70° getr.	Dasselbe Garn, nach Passage durch 10proz. NH_3-Rotöl aus einmal gewaschenem Öl	Dasselbe Garn, nach Passage durch ungewaschene Sulforicinölsäure	Dasselbe Garn, nach Passage durch neutrales, vollständig ausgewaschenes NH_3-Rotöl
	2 Std. bei 70° getrocknet	12 Std. bei 70° getrocknet				
			Zugkraft			
1. Vers. 94	75	75	75	72	75	87
2. „ 94	80	75	75	73	70	92
3. „ 95	80	80	80	75	70	87
4. „ 90	75	70	70	73	75	90
5. „ 87	80	75	75	73	68	90
Mittel: 92	78	75	75	73	70	90
			Verlust in %			
—	15,2	18,4	18,4	19	20	1

Im folgenden finden sich einige Herstellungsvorschriften näher angeführt. Wie man sieht, herrschen in den meisten Punkten große Differenzen zwischen ihnen.

Thanner-Verfahren (nach *Erban*):

6 k Ricinusöl werden in 12 Stunden sulfuriert mit
2 k H_2SO_4 (66° Bé) und nach 12stündigem Stehen mit
30 l H_2O gewaschen, durch Umlösen mit
1 l NaOH (38° Bé) in 15 l Kondenswasser und Ausfällen mit
1 l HCl (19° Bé) gereinigt. Das NaCl-haltige Wasser wird abgelassen und mit
800 cc NaOH (38° Bé) eingestellt auf
14 k.

Seifenfabrikat, Berlin 1905, 1047:

1000 k Öl werden je nach Ölsorte mit
210 bis 250 k H_2SO_4 (66° Bé) bei 16 bis 20° (Höchsttemperatur 24°) sulfuriert. Nach 24stündigem Stehen erwärmt man auf 35° und gibt etwa
1000 k H_2O zu dem Öl und läßt 6 Stunden stehen.

So wird es als „saures" Appreturöl eingestellt.

Zur Einstellung auf „neutrales" Appreturöl wird das sulfurierte Öl 10 Minuten gekocht, bis es wasserfrei ist und dann ein zweites Mal 10 Minuten mit der doppelten Menge Wasser des Öles. Hierauf wird es eingestellt. Ohne Kochen kann man es auch 3 mal mit dem gleichen Volumen heißem Wasser waschen:

Appreturöl.

Neutrales, 50proz.

800 k des so sulfurierten Öles werden mit
500 k H_2O und
300 k NaOH (20° Bé) eingestellt.

Saures, 80proz.

1600 k dieses sulfurierten Öles werden mit
200 k H_2O und
200 k NaOH (20° Bé) eingestellt.

Türkischrotöl.

Neutrales, 70 proz.

Von dem wie oben sulfurierten Öl werden
700 k mit
200 k H_2O (weichem) und
100 k NH_4OH (24° Bé) eingestellt.

Saures, 80 proz.

Ebenso sulfuriertes Öl und zwar:
2400 k werden mit
400 k H_2O (weichem) und
200 k NaOH (20° Bé) eingestellt.

Herstellung nach *Lucius* und *Brüning* (Baumwoll-Druckerei, S. 51):
100 k Öl werden sulfuriert mit
25 k H_2SO_4 (66° Bé). Nach 24 Stunden wird 3 mal gewaschen mit
250 l H_2O, in dem
30 k Na_2SO_4, krystallisiert, gelöst sind. Es wird eingestellt mit
25 l NH_4OH.

Nach *Beltzer:*
100 k Öl werden in mindestens 6 Stunden mit
26 k H_2SO_4 (66° Bé) sulfuriert. Nach 12stündigem Stehen wäscht man 4 mal mit
500 l H_2O von 40°, in dem
15 k NaCl gelöst sind. Man stellt ein mit
5 bis 6 l NH_4OH (22° Bé) oder mit
4 l NaOH (36° Bé).

Nach der Prag-Smichower Kattunmanufaktur (*Lauber;* 1902, II, 15):
50 k Öl werden um 7 Uhr morgens mit
3 k H_2SO_4 (66° Bé) versetzt, worauf das Ganze bis 11 Uhr stehen bleibt. Dann gibt man weitere
3 k H_2SO_4 hinzu und um 5 Uhr wieder
4 k H_2SO_4. Nach 1stündigem Rühren läßt man bis zum nächsten Morgen in Ruhe und wäscht mit
150 l H_2O von 50° und läßt über Nacht stehen. Nach Abziehen des Wassers stellt man ein mit
10,5 k NH_4OH (22 bis 23% NH_3) und bringt auf
94 k mit H_2O.

Nach *Erban:*
1. 20 k Ricinusöl werden in 6 Stunden sulfuriert mit
5 k H_2SO_4 (66° Bé) und 36 Stunden stehen gelassen. Dann wäscht man mit
90 l H_2O lauwarm (Kondenswasser) und läßt 12 bis 14 Stunden stehen. Ein zweites Mal wäscht man mit
90 l H_2O lauwarm, dem
1,25 k NaCl zugesetzt sind. Nach 24stündigem Stehen wäscht man ein drittes Mal mit
90 l H_2O, kalt, dem
1,25 k NaCl zugesetzt sind, läßt 24 bis 48 Stunden stehen und neutralisiert mit
2,3 k NaOH (36° Bé).

Zur vollständigen Neutralisation des so erhaltenen Öles versetzt man
28 l des obigen Produktes mit
5 l H_2O und dann mit
4 l NaOH (22° Bé) und erhält
38 k = 37 l neutrales 60 proz. Öl.

2. 60 k Ricinusöl von 15 bis 20° werden sulfuriert mit
14,85 k H_2SO_4 (66° Bé) und nach beendeter Sulfurierung 24 bis 48 Stunden stehen gelassen. Zum Waschen nimmt man kaltes Kondenswasser und zwar
50 l H_2O und setzt dann noch
50 l H_2O, heiß, hinzu. Nach 12stündigem Stehen gibt man
2 k Na_2SO_4, calciniert, gelöst mit
10 l H_2O, heiß hinzu, läßt über Nacht stehen und neutralisiert dann mit
9 l NaOH (40° Bé)
103 k = 100 l Öl (72 proz.).

Die Rotöle finden auch Anwendung bei der Herstellung sog. „wasserlöslicher Öle" für die Metallbearbeitung. Ein Rezept[1] für ein solches Rotöl ist folgendes:

80 k Ricinusöl erster Pressung werden mit
20 k H_2SO_4 von 66° Bé sulfuriert, und davon werden
15 k mit
5 k amerikanischem Harz,
15 k Harzöl,
50 k hellem, russ. Mineralöl 0,908/10,
15 k Olein zusammen auf 75° erwärmt, sodann auf 40 bis 50° erkalten gelassen und soviel NaOH eingerührt, bis das Öl sich mit Wasser emulgiert.

Ein zweites (Augsburger Seifensieder-Ztg. 1909, 473):
10 k sulfuriertes Ricinusöl,
20 k Spindelöl,
18 k weißes dickes Harz,
2 k Harz und
40 k unraffiniertes Spindelöl werden eingestellt mit
ca. 8 bis 10% NaOH von 30° Bé.

Während diese Produkte alle flüssig sind, gelingt es nach D. R. P. Nr. 113433 und 126541 auch feste Produkte herzustellen und zwar dadurch, daß die wie sonst sulfurierten Öle (mit 30% H_2SO_4) nach dem Waschen mit 6% NaOH neutralisiert und die so erhaltenen Flüssigkeiten konzentriert werden, bis sie nicht mehr schäumen. Beim Erkalten erhält man dann eine gelatinöse Seife, die alle Eigenschaften der Rotöle hat.

Diese Produkte, „Monopolseifen" genannt, werden vielfach verwandt, vor allem da sie sich in calcium- oder magnesiumsalzhaltigen Wässern klar lösen — im Gegensatz zu den Rotölen, die mit solchen Wässern beim Stehen Fällungen geben. Die Monopolseifen zeichnen sich durch den sehr hohen Fettgehalt von 78% aus.

Die genaueren Vorschriften des D. R. P. Nr. 113433 sind folgende:

100 T. Ricinusöl werden sulfuriert mit
30 T. H_2SO_4 (66° Bé) und dann 1 bis 2 Tage stehen gelassen. Dann gibt man auf einmal, zu
100 T. des so erhaltenen Öles,
60 T. NaOH (36 bis 37° Bé), wobei die Masse unter Erhitzen klar und gelblich wird. Nachdem bei mehrtägigem Stehen das gebildete Na_2SO_4 vollkommen auskrystallisiert ist, wird das Produkt von den Krystallen befreit und wie oben weiter behandelt.

[1] Augsburger Seifensieder-Ztg. 1905, 345; 1904, 562.

Das „Monopolöl" von *Schmitz* wird hergestellt, indem sulfuriertes Ricinusöl gewaschen und gekocht wird, bis die Sulfogruppe abgespalten ist. Zu dem so verseiften Öle wird von neuem Ricinusöl gegeben, sulfuriert und dann eingestellt. Dieses Öl ist ebenso wie die Monopolseife unempfindlich gegen Kalk. (E. P. Nr. 8245 und 11 903; 1907. A. P. Nr. 861 397; 1907.)

Eine Seife, die die Eigenschaft hat, sich in Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, Benzol, Mineralölen, ferner in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorhydrinen, Äther, Alkohol, Aceton usw. zu lösen, wird nach D. R. P. Nr. 197 400 von *Meyer* folgendermaßen dargestellt:

270 k Öl werden sulfuriert mit
60 k H_2SO_4 (konz.) und mit NaCl-Lösung gewaschen. So entstehen
300 k Sulfofettsäuren mit 90% Fettgehalt. Diese Menge wird genau neutralisiert mit
12,5 bis 13 k Na_2CO_3 (calciniert).
Bei Anwendung eines geringen Quantums mehr an Na_2CO_3 wird das gewünschte Resultat nicht erhalten.

Dieses Öl wird nun in einem Doppelkessel mit indirektem Dampf erhitzt, bis alles Wasser verdampft ist. Nachdem die Temperatur auf 130° gestiegen ist, läßt man erkalten und erhält so ein viscoses, klares Öl mit den erwähnten Eigenschaften.

Nach D. R. P. Nr. 74 176 von *Knobloch* sollen Vorbeize und Beize bei der Türkischrotfärberei zu einer Operation zusammengezogen werden durch Verwendung eines Produktes, das entsteht, wenn in

2 k Sulforicinölsäure,
0,55 k Tonerdehydrat und
0,2 k H_2O eingetragen werden und mit
1,17 k NaOH (35° Bé) so lange gekocht werden, bis ein Tropfen des Gemisches erstarrt.

Über die praktische Anwendung dieses Patentes ist nichts bekannt.

Die so hergestellten Öle sind gelbliche bis rötliche Flüssigkeiten (abgesehen natürlich von den eben erwähnten Seifen) von etwas höherem spez. Gewicht als 1 (etwa 3° Bé). Sie sind ziemlich dickflüssig und haben beizenden Geschmack und durchdringenden, unangenehmen Geruch; nach *Kobert* besitzen sie giftige Eigenschaften. Sie fühlen sich fettig an und schäumen wie Seife. Beim Abkühlen unter 0° geben sie salbenartige Körper, beim Erhitzen auf 100° zersetzen sie sich. Die neutralen Öle lösen sich klar bis zu großer Verdünnung in Wasser und scheiden meist erst nach längerem Stehen Öltröpfchen aus. Mit anderen Ölen geben die Rotöle leicht Emulsionen. Seifen können durch Zusatz von Rotölen transparent gemacht werden.

Der hauptsächliche Unterschied zwischen dem Natronrotöl und dem Ammoniakrotöl ist größere Beständigkeit des Natronöles, was sich schon beim Kochen wässeriger Lösungen beider Öle zeigt; das Natronöl zersetzt sich hierbei kaum, während das Ammoniaköl dadurch saure Reaktion bekommt. Von der geringen Beständigkeit des Ammoniaköls gegen Wärme wurde schon früher gesprochen. Ein anderer Nachteil des Ammoniaköles zeigt sich, wenn natriumhaltige Farbstoffe damit in der Wärme zusammen-

treffen: Das Ammoniak wird durch das Natrium aus seiner Verbindung verdrängt, und es entstehen so unangenehme Flecken im Garn beim folgenden Färben. Nach *Erban* tritt das besonders beim Azophorrot und Nitranilin ein. Im allgemeinen muß man natürlich für jede Farbe beide Öle prüfen.

Je weniger Sulfosäuren ein Fett enthält (d. h. je unvollkommener man das Öl sulfurierte), desto dunkler und matter wird im allgemeinen das Rot werden und desto fettiger der Griff des Fadens. Dafür erhöht sich die Widerstandsfähigkeit der Farbe gegen chemische Angriffe, wahrscheinlich durch die Schutzwirkung des unsulfurierten Öles. So gibt gewöhnliches Ammoniakrotöl ein lebhaftes Rot (mit Alizarin), dessen Nuance sich sehr dem Ponceau nähert und das dem Seifen gut standhält, weniger den Chlorbleichmitteln.

Eine Mischung aus 10 T. Ammoniakrotöl (Ricinus- oder Olivenöl) und 5 T. unsulfurierten Öles gibt ein lebhaftes Rot, das etwas dunkler ist wie das erste und sich weicher anfühlt. Es widersteht den Bleichmitteln besser, muß aber viel längere Zeit aviviert und gedämpft werden.

Nimmt man endlich eine Mischung aus gleichen Teilen Rotöl und unsulfuriertem Öl, so wird die Nuance noch dunkler und matter, der Griff noch fettiger. Die Echtheit gegen Bleichmittel ist größer als bei den vorhergehenden Färbungen, aber man braucht auch längere Zeit zur Entwicklung der Farbe in der Avivage und durch Dämpfen.

Die Rotöle werden mit Harzen und Mineralölen verfälscht, was zu verwerfen ist. Ricinusöl wird vor dem Sulfurieren manchmal mit Baumwollsaatöl verschnitten. Die Verwendung minderwertiger Ricinusöle läßt sich gleichzeitig bei der Bestimmung des Fettgehaltes erkennen durch Abscheidung schmutziger Flocken zwischen dem Öl und dem Säurewasser.

Die Anforderungen, denen ein gutes Rotöl entsprechen muß, sind folgende:

Ein normales, saures (eventuell mit verdünnter Essigsäure angesäuertes) Öl soll mit 10 Vol. Wasser eine vollkommene Emulsion geben, aus der sich erst nach längerem Stehen Öltröpfchen abscheiden dürfen. Diese Öltröpfchen sollen sich in Ammoniak klar lösen, andernfalls ist unverseiftes Fett angezeigt. In Ammoniakwasser soll sich ein gutes Öl in jeder Konzentration klar lösen, nur bei starker Verdünnung darf eine leichte Trübung entstehen.

Die Rotöle werden nach dem Gehalt an Gesamtfett bewertet, den man nach folgender Methode feststellt: 100 cc des Öles werden in einem engen Meßzylinder mit 20 cc konz. HCl versetzt und mit gesättigter Kochsalzlösung auf 500 cc aufgefüllt. Dann wird unter Schütteln erwärmt. Beim Erkalten setzt sich das Fett als klare Schicht über der Kochsalzlösung ab. Die abgelesenen Kubikzentimeter zeigen direkt den für praktische Zwecke genügend genauen Gehalt an Gesamtfett an.

Den Wassergehalt bestimmt man, indem 10 g Öl mit 25 g trockenem Wachs in 75 cc gesättigter Salzlösung zusammengeschmolzen werden. Der entstehende Kuchen wird getrocknet und gewogen. Die Zunahme des Wachsgewichtes ist die Menge des wasserfreien Öles; die Differenz zu 10 gibt das Gewicht des Wassers an.

Die Zusammensetzung eines vorzüglichen Handelsproduktes war nach *Benedict* und *Ulzer*[1]:

In H_2O lösl. Teil der Fettmasse		9,5%	
Unlösl. Teil	Neutralfett	1,3%	
	Fettsäuren	47,2%	
Gesamtfett			58 %
Ammoniak			1,8%
Gesamte H_2SO_4			4,6%

Maßgebend für die Beurteilung eines Öles (für den Färber) bleibt aber die Probefärbung, die mit dem zu prüfenden und einem als gut bekannten Öl unter genau gleichen Bedingungen angestellt wird.

Die zum Sulfurieren verwandte Ölart kann man mit Hilfe der Acetylzahl feststellen.

Die Türkischrotöle dienen als Vorbeize in der Türkischrotfärberei und bei einer Anzahl anderer Verfahren.

Die Entwicklung der Farbe nach dem Türkischrotprozeß (für Alizarin) ist sehr umständlich und es gibt davon viele Varianten. Allgemein wendet man folgende Operationen an:

1. Abkochen des Garnes.
2. Klotzen im Türkischrotölbad.
3. Klotzen in essigsaurer Tonerde.
4. Degummieren (Kreiden).
5. Färben mit Alizarin.
6. Klotzen wie bei 2.
7. Kochen in Seife, 5 bis 6 Stunden.

Das Rotölbad enthält im allgemeinen 5 bis 10% neutrales Rotöl. *Storck* gibt folgende Zusammensetzung dieses Bades an:

7 k Ammoniakrotöl (62% Sulforicinölsäure),
0,21 k NH_4OH,
100 k H_2O.

Eine sehr eingehende Darstellung der verschiedenen Verfahren gibt *Beltzer* in der Revue génér. des matières color. 1904, 6.

Große Anwendung finden die Rotöle jetzt auch zum Einfetten der Wolle vor dem Spinnen, als Appretur- und Schlichtmittel, als „Spicköle", zum „Schmälzen"[2] in der Textilindustrie, oft auch bei der Metallbearbeitung als sog. wasserlösliche Bohröle.

Als Wollspicköle und Walköle werden oft Gemische von sulfuriertem Ricinusöl mit Olein verwandt, die zur Hälfte mit Kali- oder Ammoniaklauge neutralisiert sind.

Die Theorie der Färbevorgänge mit Rotöl kann, besonders nach den Untersuchungen *Fischlis*[3] als in den Grundzügen aufgeklärt angesehen werden Der wirksame Bestandteil der Rotöle ist die freie Fettsäure, denn mit dieser

[1] Analyse der Fette und Wachse.
[2] Chem. Revue f. d. Fett- u. Harz-Ind. 1905, 48.
[3] Romens Journ. 1889, 118.

allein erhält man dieselben Färbungen (bei Alizarin), wie mit den Ölen. Nach *Kornfeld*[1] hat der Türkischrotlack die Formel:

$$Al_2CaC_{14}H_6O_4\left[O\begin{matrix}CH \cdot C_{16}H_{31} \cdot CO_2\\ CH \cdot C_{16}H_{31} \cdot CO_2\end{matrix}\right]_3$$

bei Anwendung von Ricinusrotöl und Alizarin. Die Sulfoverbindungen ihrerseits machen das Öl wasserlöslich und erlauben so die Anwendung des Ölbades in beliebiger Konzentration und das Material leicht benetzender Form, im Gegensatz zu dem alten Weißbad. Eine ausführliche Darstellung dieser rein theoretischen Verhältnisse hat *Herbig* in Hefters Technologie (Bd. 3) gegeben.

Versäuerung der Fette.

Von den drei Endprodukten der technischen Fettspaltung: Glycerin, feste Fettsäuren und Ölsäure, besitzen die beiden ersten den größten wirtschaftlichen Wert, während die Bedeutung der Ölsäure mehr zurücktritt, wenn sie auch keinesfalls, wie noch vor einigen Jahrzehnten, als ein Nebenprodukt betrachtet werden kann.

Dieser maßgebende Unterschied zwischen den „festen" Fettsäuren und der „flüssigen" Ölsäure wird bedingt durch ihre physikalischen Eigenschaften: die festen Fettsäuren geben ein gutes Kerzenmaterial, während die flüssige Ölsäure dafür nicht zu verwenden ist; erst die praktische Lösung des Problems der Umwandlung der Ölsäure in festes Kerzenmaterial hat diesen Unterschied etwas verringert. Das Interesse der Verarbeitung der Glyceride kann aber nicht nur auf eine möglichst hohe Ausbeute an Fettsäuren gerichtet sein; auch das Glycerin ist durch seine äußerst mannigfache Verwendung derart im Wert gestiegen, daß hierauf die größte Rücksicht genommen werden muß.

Vom theoretischen Standpunkt sollte angenommen werden, daß die Spaltung mit Schwefelsäure die vorteilhafteste wäre, da sie ja den höchsten Spaltungsgrad erreicht. In praxi nimmt sie den ersten Platz jedoch nicht ein, sondern wird gewissermaßen als Hilfsspaltung benutzt.

Die Gründe hierfür liegen in der energischen Wirkung der Säure auf die Fette, die nicht leicht und sicher — wie bei vielen anderen Reaktionen — in beliebigen Grenzen gehalten werden kann. Besonders wird das Glycerin von der Säure stark oxydiert, so daß erstens die Glycerinausbeute wesentlich verringert wird, zweitens aber bei dieser Oxydation eine große Menge kohliger, verbrannter Substanz gebildet wird, die dem Glycerin sowohl wie den Fettsäuren ein dunkles Aussehen gibt und die aus den Fettsäuren nur vermittels der kostspieligen Destillation entfernt werden kann. Diesen zwei großen Nachteilen der sauren Spaltung steht neben dem hohen Spaltungsgrad der Vorteil gegenüber, daß die Schwefelsäure imstande ist, bei der Spaltung zugleich einen Teil der flüssigen Ölsäure in festes Kerzenmaterial umzuwandeln.

[1] Färber-Ztg. 1910, 217.

Für die Praxis hat sich infolgedessen ein „gemischtes" Spaltungsverfahren als günstiges erwiesen, derart, daß man die Fette erst mit Hilfe des Autoklaven, des *Twitchell*-Reagens oder des Ricinusfermentes spaltet und so vor allem ein reines, hochwertiges Glycerin bei guter Ausbeute erhält und sodann die Fettsäuren, die immer noch — je nach dem Verfahren — 10 bis 5% Neutralfett enthalten, einer zweiten Spaltung mit Säure unterwirft und so den Neutralfettgehalt auf einige Zehntel Prozent herunterdrückt, unter Vermehrung der Ausbeute an festen Fettsäuren. Die dadurch notwendig werdende Destillation der Fettsäuren nimmt man mit in den Kauf, um so mehr, als dadurch die Qualität der Fettsäuren sehr verbessert wird, ebenso wie man die aus dem noch vorhandenen Neutralfett entstehende Glycerinmenge verloren gibt.

Dies gemischte Verfahren ist — besonders im Zusammenhang mit der Autoklavenarbeit — seit den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts (nach dem Vorschlage *Weinsteins*[1]) allgemein in Aufnahme gekommen, so daß jetzt fast jede größere Fabrik ihre sog. „Versäuerung" hat.

Aus einer Tabelle von *Kaßler*[2], welche die Durchschnittswerte einiger hundert Analysen gibt, ist leicht ersichtlich, wie vorteilhaft das gemischte Verfahren ist, wie nach der Versäuerung Neutralfettgehalt und Jodzahl sinken und etwa ein Drittel der Ölsäure in festes Stearin umgewandelt ist. Bei günstigen Bedingungen läßt sich durch Nachsäuerung der Neutralfettgehalt auf etwa 0,5% herunterdrücken.

	Neutralfett		Jodzahl	
	vor	nach Versäuerung	vor	nach Versäuerung
La-Plata-Talg	5,2%	1,8	41,2	28,47
Palmöl (diverse Sorten) .	4,3	0,9	57,75	39,35
Knochenfett	3,1	1,1	56,28	40,92
Pflanzentalg	5,0	2,0	35,57	23,42
Olein	0,2	0,0	82,54	54,07
Walköl	3,1	0,6	45,74	34,15

Als Hauptverfahren wird die Versäuerung wohl nur noch in holländischen, belgischen und russischen Fabriken angewandt zur Spaltung aller vorkommenden Fettsorten; in den anderen Ländern nur da, wo sie geboten erscheint: also bei solchen Fetten, die schon als Rohmaterial einen sehr hohen Prozentsatz freier Fettsäuren enthalten und so nur wenig Glycerin geben, dann vor allem bei den Rückständen der Kerzenfabrikation, bei Abfallfetten oder solchen, die wegen ihres hohen Schmutzgehaltes die Autoklaven verunreinigen würden, bei der Aufarbeitung des Destillatgoudrons usw. Auch Fette, die einen starken Geruch haben, lassen sich durch eine kräftige Versäuerung in diesem Punkte verbessern, ebenso wie die Krystallisationsfähigkeit weicher Fettsäuren und damit ihr Titer bedeutend erhöht werden kann. Im allgemeinen kann also nur der Versuch im großen entscheiden, welches Fett eine Versäuerung lohnend macht; hier wie in den meisten Fällen lassen sich schwer

[1] *Bornemann:* Entwicklung der Fett-Industrie.
[2] Chem. Revue f. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901, 156.

besondere Angaben machen, da das Rohmaterial in seinen Eigenschaften immer verschieden ist.

Es ist natürlich, daß, wie in jedem Betrieb, ein reines Rohmaterial auch ein reineres Endprodukt gibt. Das gilt um so mehr von den meist an sich unreinen Rohprodukten der Schwefelsäurespaltung, welche ohne gute vorhergehende Reinigung ein aschenreiches Glycerin geben würden. Es sind also die üblichen Reinigungsmethoden, wie Filtrieren und Ausschmelzen, deren Beschreibung hier wohl unterbleiben kann, mit größter Sorgfalt auszuführen. Je besser die Eiweiß- und Leimstoffe aus den Fetten entfernt sind, desto weniger Schwefelsäure wird später auch zu deren Zersetzung verbraucht, denn es sind gerade diese Verunreinigungen, die den Anlaß zur Bildung von schwefliger Säure geben.

Die Versäuerung geht in zwei Operationen vor sich (wenn man von der Destillation absieht): Zuerst werden die Fettstoffe sulfuriert und dann mit Wasser behandelt, wodurch die gebildeten Sulfoverbindungen zerlegt und die Fettsäuren gewaschen werden.

Die gereinigten Fette gelangen zuerst in verbleite oder gußeiserne Trockenbassins, in denen sie mittels indirekten Dampfes auf 110 bis 120° erhitzt werden, bis das Wasser vollständig aus ihnen entwichen ist, was einige Stunden dauert. Nur ganz getrocknete Fette dürfen zur Verarbeitung kommen, da ein unkontrollierbarer Wassergehalt den Erfolg der ganzen Operation in Frage stellen kann durch die Verdünnung der Schwefelsäure. Diese Trockenbassins befinden sich am besten etwas erhöht über dem Versäuerungsapparat, so daß die Fettmenge in ihn von selbst abfließen kann.

Die Konstruktion der Apparate ist im allgemeinen sehr kompliziert und nähert sich vielfach denen der Emulsoren. Die einfachen Apparate, die man zuerst bei der sauren Verseifung benutzte, gußeiserne Gefäße mit Rührwerk, werden heute nicht mehr benutzt; nur *Rosauer* empfiehlt solche einfachen Apparate sehr (siehe S. 31).

Wegen der heftigen Wirkung der Schwefelsäure auf die Fette bei der Sulfurierung muß besonders für eine gute Verteilung derselben gesorgt werden, so daß immer große Fettmengen mit verhältnismäßig geringen Säuremengen zusammentreffen. Auch muß man die Dauer der Reaktion möglichst abzukürzen suchen. Beides erreicht man durch eine innige Vermischung der reagierenden Substanzen.

Von der großen Zahl der für diesen Zweck konstruierten Apparate seien hier einige beschrieben.

Das Material derselben ist meist Gußeisen, das manchmal verbleit ist. Die konzentrierte Schwefelsäure greift das Eisen kaum an, während die Fettsäuren eher darauf wirken. Die so entstehende Eisenseife färbt die Fettsäuren zwar etwas, aber da später destilliert werden muß, hat das keine große Bedeutung. Durch die Verbleiung wird der Apparat allerdings mehr geschont; bei der zeitweise nötigen Reinigung der Wände von dem sehr festsitzenden Säureteer, die mit scharfen Eisen geschieht, wird die teure Verbleiung jedoch leicht beschädigt und ist so mehr oder weniger zwecklos.

Die Apparate sind oft für große Chargen gebaut, bis zu 2000 k Inhalt. Die meisten haben ein über das Gebäudedach reichendes Abzugsrohr für die bei der Reaktion immer reichlich entstehenden Mengen schädlicher Gase: schweflige Säure, Kohlenwasserstoffe, Akrolein usw. Bei manchen älteren Konstruktionen führt man diese belästigenden Gase zuerst gegen Strahlen fein verteilten Wassers — zur Absorption der schwefligen Säure —, sodann in den Verbrennungsraum eines Ofens und entläßt sie erst dann in den Schornstein.

Der Apparat von *Hughes*[1] (Fig. 5), in seiner Konstruktion an den Autoklaven von *Wright* und *Fouché* erinnernd, erreicht eine wirksame Durchmischung von Fett und Säure ohne Rührwerk. In dem oberen Kessel befindet sich das flüssige Fett, das in den darunter stehenden mit Schwefelsäure gefüllten Zylinder durch eine siebartige Öffnung in feiner Verteilung

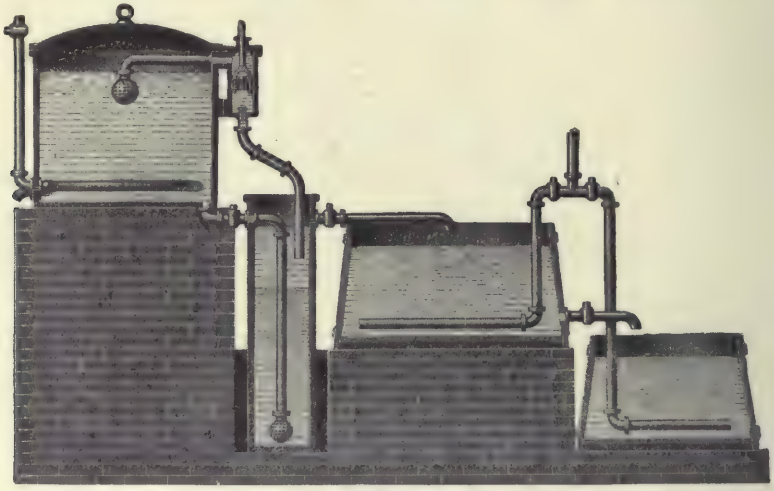


Fig. 5.

tritt, und, nachdem es die Säuremenge in ihrer ganzen Höhe passiert hat, wieder zurückgepumpt wird in den Fettbehälter. Hat das Fett diesen Kreislauf mehrere Male durchlaufen, so gelangt es, wie leicht aus der Figur ersichtlich, in die Waschgefäße. Der einzige bewegliche Teil bei diesem Apparat ist also eine Pumpe.

B. Lach[2] hat einen Apparat (Fig. 6) angegeben, der im Prinzip den Agitatoren der Petroleumraffinerien gleicht. In dem verbleiten Gefäß liegt im konischen Teil eine große, drucksicher geschlossene Kupfer- oder Hartbleischlange. Durch den Deckel des Apparates geht ein Abzugsrohr zum Ablassen der Reaktionsgase; ein kleines, aufklappbares Türchen im Deckel dient zur Beobachtung der Reaktion. Den Unterteil des Konus bildet ein Kreuzstück, durch das je nach der Stellung entweder der Säureteer oder die Fett-

[1] *Schädler:* Technologie der Fette.
[2] Die Stearinfabrikation. Halle 1908.

säure abgelassen wird, während durch eine dritte Öffnung komprimierte Luft in den Apparat gelangen kann. Die Schwefelsäure, aus einem zylindrischen Gefäß zufließend, wird durch eine unter dem Deckel befindliche Bleischlange, die abwärts gerichtete Durchlochungen hat, als feiner Regen verteilt. Die Anordnung des Rührwerkes erkennt man leicht aus der Figur.

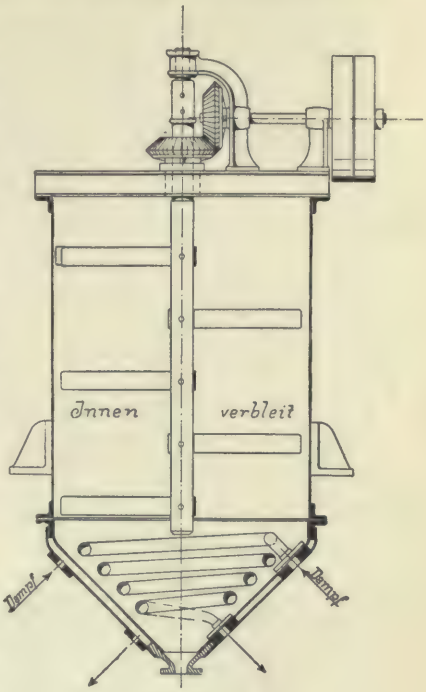


Fig. 6.

Nach *Lach* arbeitet man mit dem Apparat wie folgt: Die flüssige Fettmenge wird in den Agitator gebracht und hierauf der Luftkompressor langsam in Tätigkeit gesetzt, indem gleichzeitig Dampf durch die Heizschlange geleitet wird. Hat dann das Fett eine Temperatur von 100°, so läßt man den Luftkompressor stärker an und setzt das Rührwerk in Tätigkeit, während eine abgemessene Menge Säure langsam zufließt. Nach etwa 20 Minuten langem Rühren wird Dampf, Luft und Rührwerk abgestellt und die Masse absitzen gelassen. Der Säureteer sammelt sich dadurch zum größten Teil am Boden und wird für sich durch einen der Hähne in ein besonderes Gefäß abgelassen. Die nachfließende Fettsäure läßt man dann in ein Waschgefäß fließen. Mit diesem Apparat erzielt man 10 bis 12% Mehrausbeute an Stearin.

Der Acidifikator von *L. Droux*[1] (Fig. 7) ist folgendermaßen konstruiert: Ein liegender Kessel aus Gußeisen ist mit einem Dampfmantel umgeben, dem der Dampf durch die vorn sichtbaren sechs Röhren zugeleitet wird. Am anderen Ende des Kessels tritt die Welle für das Rührwerk ein, dessen Antrieb auf einem isolierten Block ruht. Das Abzugsrohr dient zugleich als Füllrohr für Fett und Säure, die durch getrennte Stutzen eintreten. Der große Bodenhahn läßt die gespaltene Fettmasse schnell austreten.

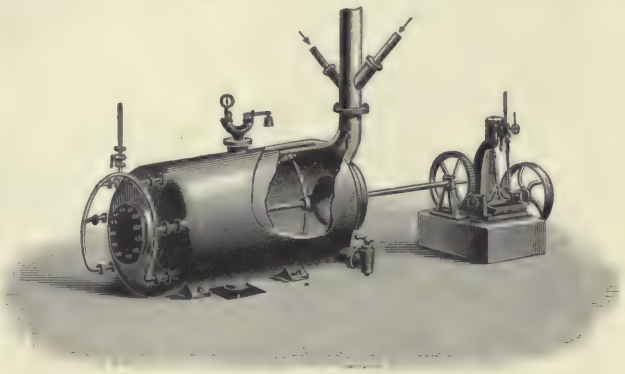


Fig. 7.

[1] *Marazza-Mangoldt:* Die Stearinindustrie. Weimar 1896.

Ein ziemlich komplizierter Apparat ist der von *Petit*[1] (Fig. 8).

Er besteht aus einer feststehenden Trommel B, in der, um eine Achse A drehbar, eine Vorrichtung angeordnet ist, die aus Platten oder kreisförmigen Scheiben a, a^1 besteht; jede untere Platte einer Gruppe enthält das Fett, während die zugehörende, darüber gelagerte Platte die Schwefelsäure aufnimmt. Wird A in Drehung versetzt, so wird unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft sowohl das Fett als auch die Säure — und zwar jeder Stoff für sich — nach dem Umfang geschleudert und fein verteilt ausgeworfen; Fett und Säure vermischen sich innig und fallen dann in die Sammeltrommel.

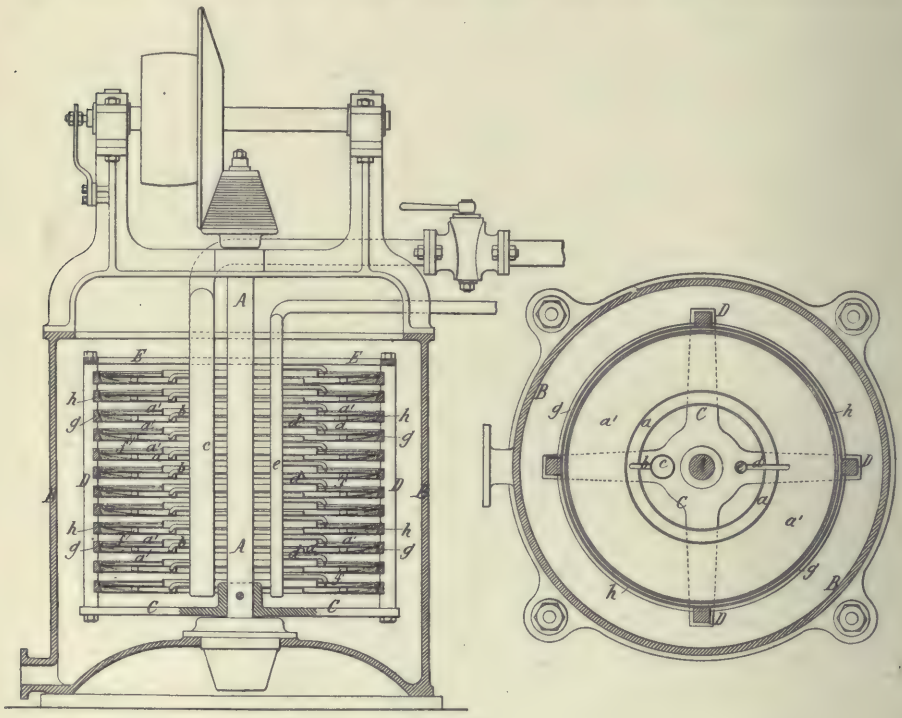


Fig. 8.

Der am Boden von B befindliche, durchbrochene Teller C hat vier Arme, auf denen die Säulen D angeordnet sind, die ihrerseits in dem oberen Teil der Trommel durch eine sternförmige Platte E miteinander verbunden sind. An den Säulen D sind die Teller a, a^1 befestigt, die innere zentrale Öffnung der Teller a ist kleiner als die der Teller a^1. Das Fett befindet sich in den Tellern a und wird in dieselben durch die kleinen Röhrchen b geleitet, welche mit der durch die Öffnungen der Teller herabhängenden Röhre c in Verbindung stehen; die vorderen Teller a^1 nehmen die Schwefelsäure auf, welche durch die mit der Röhre e in Verbindung stehenden Ausflußröhren d auf die Teller geleitet wird. Die Teller a sind an ihrem äußeren Umfang mit

[1] D. R. P. Nr. 73 271.

einem nach aufwärts gebogenen Rande h versehen. Zur besseren Verteilung können die Tellerränder auch noch mit feiner Metallgaze umgeben werden.

Bei der Drehung des Apparates fällt das Fett zuerst auf die Teller a, wird nach dem Umfang geschleudert und fällt, in dünner Schicht über den schiefen Tellerrand h hinlaufend, in die Trommel. Die auf die Platten a^1 geleitete Schwefelsäure fliegt gleichfalls nach dem Umfang, wo sie mit den dünn ausgebreiteten Fettschichten zusammentrifft.

Sehr verbreitet ist der Apparat von *J. Engelhardt*, Paris-Neuilly (Fig. 9). Der Apparat, für Chargen von 1000 bis 2000 k eingerichtet, hat einen Doppelmantel, so daß man den Inhalt durch Dampf erwärmen oder durch Wasser abkühlen kann. Der Oberteil trägt einen Zylinder C, in dem sich ein Rührwerk befindet, das 400 Touren in der Minute macht und dessen Rührer von kleinen Löchern durchbohrt sind. Ein Stutzen S am Zylinder dient zum Einfüllen des Fettes (oder der Fettsäuren), das eine Temperatur von etwa 115° haben soll. Nachdem es durch dieses Rührwerk gegangen und fein verteilt ist, gelangt es durch die Röhre L in den eigentlichen Reaktionsraum. Der viereckige Aufsatz K dient zum Eintritt von komprimierter Luft und der Schwefelsäure durch E. In diesem Kasten wird die Säure in einen feinen Regen zerstäubt und gelangt dann auf die flüssigen Fettsäuren. Im Unterteil befindet sich ein Rührer, der, angetrieben durch die Welle R, 175 Touren in der Minute macht und zwei in entgegengesetztem Sinne rotierende Schaufeln trägt, wodurch die Masse in heftige Bewegung gesetzt wird. Der Ansatz A dient zur Entleerung des Apparates.

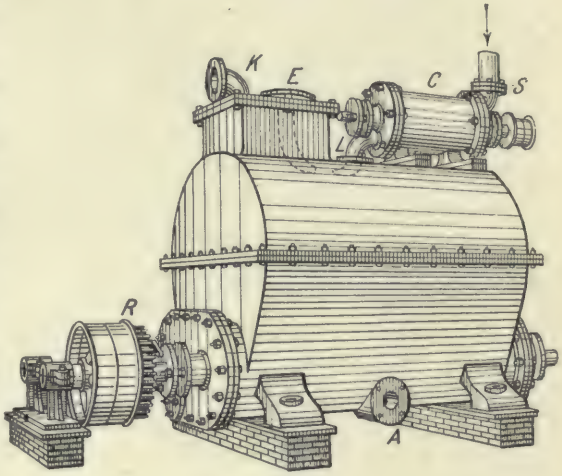


Fig. 9.

Mit 3% Schwefelsäure von 66° Bé wird eine Charge in 45 Minuten versäuert. Die Bildung von Oxystearinsäure geht bei der Nachversäuerung bis zu 20%, während etwa nur $^1/_2$% Säureteer gebildet wird.

Auch der von *Perrelet*[1] angegebene Düsenzerstäuber dürfte sich wohl bei geeignetem Material als Versäurer verwenden lassen. Ebenso muß hier der später beschriebene *David*sche Apparat (siehe S. 41) erwähnt werden als Versäurer für Fette, wie sich natürlich umgekehrt alle eben genannten Apparate zum gleichen Zweck bei der Ölsäure verwenden lassen.

Rosauer empfiehlt (auch auf Grund theoretischer Versuche[2]) an Stelle

[1] D. R. P. Nr. 155 542.

[2] Siehe S. 40.

dieser komplizierten Vorrichtungen mit ihren empfindlichen Teilen, die immer der Einwirkung der starken Säure ausgesetzt sind und viel Kraft verbrauchen, einfache, offene Stampfwerke, die noch den Vorteil der leichten Zugänglichkeit haben, gegenüber den geschlossenen Apparaten. Er gibt die Konstruktion eines solchen folgendermaßen an: Ein Gefäß aus Gußeisen oder aus Holz (mit Bleieinlage), das etwa 1000 k Fett fassen kann, wird mit einem an der Unterseite verbleiten Holzdeckel oder einem solchen aus Schmiedeeisen versehen. Durch ein Mittelöffnung des Deckels geht die Rührstange; durch zwei weitere Öffnungen geht ein Thermometer und der Säureeinlauf. Ein Abzugsrohr, in seinem Unterteil aus Eisen, leitet die schädlichen Gase ab. Alle diese Öffnungen können ohne Dichtungen bleiben, da das Abzugsrohr genügend Zug hat. Das Stampfwerk läßt man ganz langsam gehen. Die Schwefelsäure fließt aus einem höherliegenden Bleigefäß so langsam ein, daß beim Zulaufen keine Temperatursteigerung eintritt.

Die Arbeitsweise ist bei all diesen Apparaten ziemlich die gleiche. Sie ist vor allem abhängig von der Art des Fettes, und es lassen sich nur allgemeine Angaben machen, da nur der Versuch im großen zeigen kann, welchen Einfluß Säuremenge, Reaktionstemperatur und -dauer auf die Ausbeute haben.

Die Menge der zugesetzten Säure, die immer als reine von 66° Bé angewandt wird, bewegt sich zwischen 3 und 10% von der Fettmenge. Bei reinerem Rohmaterial und bei der Nachversäuerung genügt eine kleine Säuremenge. Je mehr Säure genommen wird, desto mehr machen sich auch ihre Nebenwirkungen auf das freie Glycerin bemerkbar. Hat man daher bei geringem Glyceringehalt des Fettes weniger auf dessen Ausbeute zu achten, so kann man mehr Säure nehmen, wodurch die Eiweiß- und Leimstoffe wie auch Schmutz besser entfernt werden. Auch eine Erhöhung des Titers und bessere Krystallisation der Fettsäuren wird durch größeren Säurezusatz erreicht.

Man kann auch das Fett zuerst mit viel Schwefelsäure bei niederer Temperatur versetzen — man nennt dies „Anätzen" —, dann den Überschuß der Säure abwaschen und nunmehr versäuern[1].

Die Sulfurierungstemperatur hält man am besten zwischen 110 bis 125°; bei höheren Temperaturen tritt zu starke Zersetzung ein, bei niederen verlangsamt sich die Reaktion unnötigerweise. Die Säure läßt man kalt zufließen, während man das Fett mit einer Temperatur von etwas über 100° aus den Trockenkästen in den Apparat gibt und dann weiter erwärmt. Im Laufe der Reaktion findet eine Temperaturerhöhung statt, die, wenn möglich, mit einem Thermometer verfolgt wird. Da bei manchen Apparaten keine Mittel zur Temperaturreglung da sind, wie Kühlschlange oder Doppelmantel, muß man den Reaktionsverlauf genau überwachen und eine zu schnelle Säurezugabe vermeiden; auch zu heftige Gasentwicklung ist ein ungünstiges Zeichen.

Die Reaktionsdauer schwankt zwischen weiten Grenzen, oft ist die Reaktion in einer Viertelstunde beendet, oft erst in einer Stunde (siehe auch *Rosauers* Versuche S. 40); von der Art des zu verarbeitenden Materials ist sie, wie von der Temperatur abhängig. Das Ende der Reaktion erkennt

[1] *Wichelhaus:* Chem. Technologie 1906, 472.

man durch eine Krystallisationsprobe, indem man eine kleine Menge der Masse auf eine Glasplatte bringt und die Krystallisation derselben beobachtet. Während der Reaktion wird das Fett unter Aufblähen erst bräunlich, dann violett und am Ende schwarz.

Analytisch stellt man den Erfolg einer Operation durch Bestimmung der Jodzahl fest. Je größer die Differenz zwischen der Jodzahl des rohen und des sulfurierten (und gewaschenen) Fettes ist, desto besser verlief die Versäuerung. Eine schlecht geleitete Operation gibt sich auch in einem größeren Prozentsatz an Unverseifbarem nach der Destillation kund[1].

Ohne ausführlich auf die Analyse einzugehen, soll hier nur an einem Beispiel gezeigt werden, durch welche Daten ein Aufschluß über den Verlauf der Versäuerung gegeben wird.

Ein Abfallfett[2], das aus einer Sammelzisterne für verseifbares Fett stammte, wurde versäuert, da es einen hohen Gehalt an freien Fettsäuren hatte und sehr unrein war, folglich die Autoklavenarbeit nicht lohnend machte. Das Fett, vor und nach Versäuerung untersucht, ergab folgende Daten:

	Unversäuert	Versäuert
Titer	46,60°	46,9°
Wasser	3,37%	1,7 %
Petroläther unlösl. Schmutz	0,97%	0,35%

Die anderen Daten zur Beurteilung des Fettes waren:

	Rohfettsäure		Versäuerte Fettsäure gerechnet in	
	Rohfett	Reinfett	Rohfett	Reinfett
Stearin- + Palmitinsäure	52,05%	54,41%	60,30%	61,56%
Ölsäuren	28,52	29,81	23,48	23,97
Oxysäuren	0,98	1,02	1,74	1,78
γ-Lacton	1,54	1,61	9,18	9,37
Neutralfett	12,23	12,79	3,01	3,07
Unverseifbares	0,34	0,36	0,24	0,25

Deutlich erkennt man hier den Vorteil der Versäuerung, der sich in diesem Falle besonders in der Verminderung des Schmutz- und Wassergehaltes zeigt, so daß diese wieder gewonnene Fettsäure in den Arbeitsgang vor der Versäuerung eingeschoben wird. Auch auf die Abnahme der Ölsäure um 7,37% sei hier hingewiesen.

Einen Einblick in die Verhältnisse vor und nach der Versäuerung (und zwar ehe die Fettsäuren gewaschen sind) verschafft auch die interessante Arbeit von *Dubovitz*, die später noch erwähnt wird (siehe S. 38).

Ist die Versäuerung vollendet, so stellt man das Rührwerk ab, läßt den Säureteer absitzen, was etwa in 1 bis 2 Stunden geschieht, und gibt diesen Teer in einen besonderen Bottich. Die nachfolgende Fettmasse läuft zur Umsetzung der Sulfoverbindungen und zur Waschung in einen Bottich (oder mehrere kleine), der kurz vorher mit heißem Wasser gefüllt wurde. Diese Bottiche, aus verbleitem Holz oder Eisen, haben eine offene Dampfschlange,

[1] *Dubovitz:* Augsburger Seifensieder-Ztg. 1910, 407.

[2] *Rosauer* u. *Eisenstein:* Chem. Revue f. d. Fett- u. Harz-Ind. 1909, 77.

mit deren Hilfe man die mit dem Wasser entstehende Fettemulsion durch Kochen trennt, wozu oft mehrere Stunden nötig sind. (Nach dem Vorschlag *Shukoffs*[1] kann man diese Emulsionsbildung durch Zusatz eines Salzes, etwa von Natriumsulfat, verhindern.) *Lach* nimmt die Waschung in Agitatoren vor, die ähnlich konstruiert sind, wie der auf S. 29 beschriebene Apparat.

Hat sich die Emulsion getrennt, so läßt man 5 bis 6 Stunden absitzen, wobei sich die Fettsäuren über dem Säurewasser sammeln. Letzteres, die Hauptmenge des Glycerins enthaltend und auch etwas gelöste Fettsäure, wird in ein besonderes Gefäß abgezogen, wenn es auf Glycerin verarbeitet werden soll, andernfalls wird es in eine Sammelzisterne geleitet, in der sich die mitgenommene Fettmenge ausscheidet.

Die Waschung wird dann noch mehrere Male wiederholt wie beim ersten Male, bis die Fettsäuren soweit wie möglich von der Schwefelsäure befreit sind. Die fetthaltigen Waschwasser kommen in die Sammelzisterne. Nach *Dreymanns* Angaben[2] halten die Fettsäuren selbst bei stundenlangem Kochen mit Wasser noch etwas Schwefelsäure zurück, deren Gegenwart bei der späteren Destillation die Entstehung einer großen Menge von Unverseifbaren und Teer veranlaßt. So hatte ein bei 60 bis 70° mit 35% Schwefelsäure behandeltes Olein nach mehrmaligem Auswaschen noch einen Gehalt von 0,45% Schwefelsäure. Bei der Destillation ergab das Destillat im Anfang 2,1% Unverseifbares und am Ende 5,3%.

Zur Unschädlichmachung der Schwefelsäure setzt *Dreymann* deshalb den Fettsäuren vor der Destillation ein Oxyd oder Carbonat in berechneter Menge zu. So ergaben dieselben Fettsäuren, mit 3,5% Soda versetzt, bei der Destillation unter gleichen Bedingungen am Anfang 1,2%, am Ende 4,8% Unverseifbares. Das entstandene Natriumsulfat wurde im Destillationsgoudron nachgewiesen.

Nach der Waschung erhält man so eine von Teerteilchen dunkel gefärbte Masse, die zur Trocknung zwecks Destillation in Trockenkästen geleitet wird.

Der Säureteer, welcher je nach der Führung des Prozesses und den Eigenschaften des Rohmaterials mehr oder weniger kohlige Substanzen enthält und von teerartiger Beschaffenheit ist, wird in einem verbleiten Gefäß mit offenem Dampf ausgekocht, wobei sich noch große Mengen schwefliger Säure entwickeln. Man gewinnt hierdurch die im Teer noch enthaltenen Mengen freier Fettsäure zurück (etwa 20%). Der von diesen getrennte Rückstand wird zu Isolierzwecken verwandt.

Die Glycerinwässer[3], auf deren Verarbeitung nur kurz eingegangen werden soll, sind, wie schon erwähnt, viel wertloser als die von anderen Spaltungsverfahren.

Sie enthalten vor allem eine große Menge freier Schwefelsäure (fast die Gesamtmenge der zur Versäuerung angewandten) und einen Teil der kohligen Substanzen, die ihnen eine dunkle Farbe geben. Die Schwefelsäure, die zu-

[1] D. R. P. Nr. 150 798.
[2] D. R. P. Nr. 166 610.
[3] Siehe *B. Lach:* Die Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins. Halle 1907.

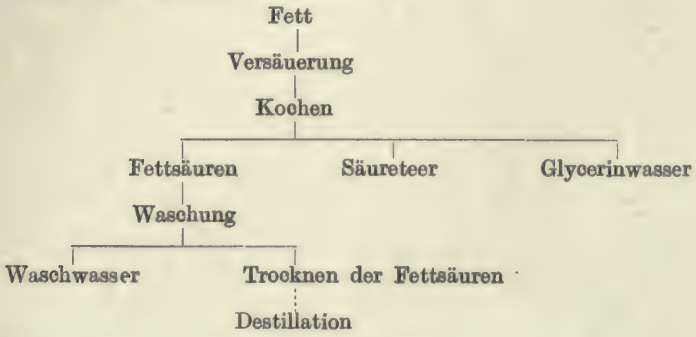
erst entfernt werden muß, wird durch Zusatz eines Überschusses von Calciumcarbonat gefällt; der entstehende Niederschlag von Calciumsulfat wird absitzen gelassen oder abfiltriert. Ein kleiner Teil des Calciumsulfates bleibt jedoch im Glycerinwasser gelöst und kann daraus nur durch eine Fällung mit Ammonoxalat niedergeschlagen werden, das man in berechneter Menge zum kochenden Glycerin bringt. Nachdem das Glycerinwasser noch längere Zeit gekocht worden ist, wobei sich die meisten Verunreinigungen auf der Flüssigkeit ansammeln und abgeschöpft werden, ist es zur Destillation fertig. Das sehr dunkle Produkt hat etwa 3 bis 4° Bé, enthält also ungefähr 10% Glycerin, daneben noch viele organische und anorganische Verunreinigungen. Während die Glycerinwässer anderer Spaltungsverfahren süß schmecken, hat dieses einen zusammenziehenden, stechenden Geschmack. *Lewkowitsch*[1] hat, mit Rücksicht auf die vielen fremden Beimengungen, einen besonderen Destillationsapparat konstruiert für das „Destillatglycerin", wie das bei der Versäuerung gewonnene Glycerin heißt.

Das Destillationsglycerin ist in allen Punkten minderwertiger, als die Glycerine anderer Herkunft und verlangt größeren Arbeitsaufwand bei der Raffination; aus diesen Gründen ist auch die Menge desselben gering im Verhältnis zu anderem.

Bei dem gemischten Verfahren sind die Operationen im allgemeinen die gleichen, wie bei der reinen Versäuerung. Da das Material hier aber sehr rein ist und nur noch 3 bis 5% Neutralfett enthält, kann man mit geringerer Schwefelsäuremenge (3 bis 5%) auskommen. Die getrockneten Fettsäuren werden aber, ehe sie in den Versäurer gelangen, sorgfältig von dem etwaigen Spaltungsmittel, Calcium-, Magnesium- oder Zinkoxyd, befreit durch vorhergehende Zersetzung der entsprechenden Seifen mit verdünnter Schwefelsäure und Waschen; andernfalls geht leicht eine größere Menge Schwefelsäure verloren beim Ansäuern.

Das Glycerinwasser der Nachversäuerung wird nicht weiter auf Glycerin verarbeitet, da es ja nur einen ganz geringen Prozentsatz desselben enthält.

Folgendes Diagramm veranschaulicht die Reihenfolge der Operationen; beim gemischten Verfahren käme also noch vorher das Diagramm der Autoklavierung oder eines anderen Verfahrens.



[1] Technologie der Fette und Öle 1905, II, 696.

Am Schluß muß noch eingegangen werden auf den Unterschied versäuerter von anderen Fettsäuren bei der Destillation. Es ist vor allem das Verdienst *Kaßlers*, in einer Reihe größerer Versuche gezeigt zu haben, daß die mißliche Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation in hohem Maße abhängt von dem Gehalt der zu destillierenden Fettsäuren an Neutralfett; je mehr im allgemeinen von letzterem vorhanden ist, desto größer auch die Menge von Kohlenwasserstoffen. Nur bei niederen Fettsäuren, wie Caprin-, Laurin- und Myristinsäure kann man nach *Winter* auch bei höherem Neutralfettgehalt ohne größere Bildung von Kohlenwasserstoffen destillieren[1].

Kaßler[2] führte seine Versuche in großem Maßstab derart aus, daß versäuerte und andere Fettsäuren (deren wichtigste Daten in folgenden Tabellen gegeben sind) destilliert wurden, unter stündlicher Bestimmung der Daten.

	Erstarrungspunkt		Ölsäure		Neutralfett	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach Versäuerung
Talgfettsäuren . . .	41,7°	42,2°	41,5%	29,8%	3,6%	0,4%
Knochenfettsäuren .	39,8	40,4	60,4	42,2	2,5	0,5
Palmölfettsäuren . .	41,6	42,8	60,4	42,8	2,9	0,5

Die Versäuerung wurde mit 2% Säure von 66° Bé bei 110° vorgenommen.

Die geringe Bildung von Kohlenwasserstoffen zeigt sich vor allem in einer besseren Ausbeute an Fettsäuren bei dem versäuerten Material und auch in geringerer Pechbildung; bemerkenswert ist auch, daß die Dauer der Destillation bei diesem Material durchweg kürzer ist, was immerhin die Arbeitskosten erniedrigt. Im ganzen verhalten sich diese Fettsäuren also viel günstiger.

Material	Destillat		Retourgang		Pech		Dauer der Operation		Verarbeitetes Quantum	
	Fettsäure	vers. Fettsäure	Fettsäure	vers. Fettsäure	Fettsäure	vers. Fettsäure	Fettsäure	vers. Fettsäure	Fettsäure	vers. Fettsäure
Talg	94,2	94,8	2,3	2,0	3,5	3,2	36	34	4862	4925
Knochenfett	91,5	92,8	5,0	4,2	3,5	3,0	38	35	4920	4945
Palmöl . .	91,3	91,6	4,5	4,6	4,2	3,8	37	36	4725	4890
Durchschnitt	92,3	93,1	3,9	3,6	3,7	3,3	37	35	4836	4920

Das zeigt auch noch folgende Tabelle, welche die Durchschnittswerte der einzelnen Fraktionen nach ihrer Vereinigung enthält:

Material	Erstarrungspunkt	Öl- und Isoölsäure	Oxystearinsäure	Kohlenwasserstoffe
Talgfettsäuren	42,5	40,7	0,0	1,9
„ versäuert . . .	43,4	37,0	4,5	1,0
Knochenfettfettsäuren	40,0	58,9	0,0	2,2
„ versäuert	40,3	55,7	3,9	1,6
Palmölfettsäuren	42,0	57,5	0,0	2,3
„ versäuert . .	42,5	53,6	4,5	1,3

[1] D. R. P. Nr. 170 563.

[2] Augsburger Seifensieder-Ztg. 1902, 329.

Talgfettsäuren.

Stunden	Fettsäuren				versäuerte Fettsäuren			
	Erstarrungspunkt	Öl- u. Isoölsäure	Oxystearinsäure	Kohlenwasserstoffe	Erstarrungspunkt	Öl- u. Isoölsäure	Oxystearinsäure	Kohlenwasserstoffe
5	40,4	38,0	—	—	41,7	33,1	4,0	—
6	40,4	38,3	—	—	41,9	33,8	4,3	—
7	40,7	38,9	—	—	42,2	34,4	4,5	—
8	40,9	38,9	—	—	42,5	35,0	4,7	—
9	41,2	39,5	—	—	42,7	35,7	5,5	—
10	41,3	39,9	—	—	42,7	36,1	5,5	—
11	41,3	40,5	—	—	42,7	36,6	5,8	—
12	41,3	41,0	—	—	43,0	36,9	5,8	—
13	42,5	41,2	—	—	43,0	37,7	6,0	—
14	42,7	41,5	—	—	43,3	38,3	6,3	—
15	42,9	41,7	—	—	43,5	38,8	5,9	—
16	43,0	42,0	—	—	43,8	39,1	5,7	—
17	43,2	42,5	—	—	44,1	39,6	5,7	—
18	43,4	42,5	—	—	44,4	40,4	5,0	—
19	43,6	42,5	—	—	44,6	40,8	3,7	0,2
20	44,5	42,7	—	—	45,0	41,3	3,3	0,5
21	44,5	42,7	—	0,2	45,2	41,5	3,0	0,7
22	44,6	42,8	—	0,8	45,2	42,2	1,1	0,7
23	43,2	43,0	—	1,2	45,8	42,2	—	1,2
24	42,5	43,1	—	1,7	45,0	42,4	—	1,3
25	40,0	43,0	—	2,9	42,7	42,5	—	1,8

Knochenfettsäuren.

Stunden	Fettsäuren				versäuerte Fettsäuren			
	Erstarrungspunkt	Öl- u. Isoölsäure	Oxystearinsäure	Kohlenwasserstoffe	Erstarrungspunkt	Öl- u. Isoölsäure	Oxystearinsäure	Kohlenwasserstoffe
5	37,2	54,9	—	—	37,8	50,3	5,9	—
6	38,1	54,9	—	—	37,9	51,1	6,0	—
7	38,1	55,7	—	—	38,3	51,5	6,3	—
8	38,3	56,2	—	—	38,3	51,9	6,3	—
9	38,7	56,5	—	—	38,3	52,3	6,8	—
10	38,8	57,0	—	—	38,3	53,0	8,0	—
11	38,9	57,6	—	—	38,4	53,4	8,2	—
12	38,9	58,1	—	—	38,5	53,8	8,3	—
13	39,2	58,5	—	—	39,5	54,2	8,3	—
14	39,2	59,4	—	—	39,6	54,7	6,2	—
15	39,2	59,8	—	—	39,7	55,7	6,0	0,3
16	39,4	59,9	—	0,5	39,9	58,6	3,2	0,5
17	39,5	60,7	—	0,9	40,0	58,6	3,0	0,9
18	39,8	60,9	—	1,3	40,2	59,1	2,2	1,1
19	40,0	61,2	—	1,8	40,2	59,3	1,4	1,3
20	40,5	61,2	—	2,2	40,5	59,7	0,5	1,5
21	40,3	61,4	—	2,9	40,7	60,4	—	1,9
22	40,3	61,6	—	3,5	40,8	60,9	—	2,2
23	40,0	61,8	—	3,8	41,0	61,5	—	2,7
24	39,0	62,0	—	4,2	40,8	61,5	—	3,0
25	39,0	62,1	—	4,5	39,9	61,8	—	3,6

Palmölfettsäuren.

Stunden	Fettsäuren				versäuerte Fettsäuren			
	Erstarrungspunkt	Öl- u. Isoölsäure	Oxystearinsäure	Kohlenwasserstoffe	Erstarrungspunkt	Öl- u. Isoölsäure	Oxystearinsäure	Kohlenwasserstoffe
5	43,8	56,0	—	—	45,9	51,2	6,0	—
6	43,8	56,2	—	—	45,9	51,5	6,0	—
7	43,8	56,3	—	—	46,0	52,4	6,3	—
8	43,5	56,7	—	—	45,8	52,4	7,0	—
9	43,4	56,9	—	—	44,8	53,3	5,5	—
10	43,1	57,6	—	—	44,2	53,8	7,5	—
11	42,4	58,8	—	—	43,8	54,2	5,0	—
12	42,2	59,0	—	—	42,9	54,7	4,2	—
13	42,0	59,0	—	—	42,7	54,8	3,0	—
14	41,0	59,0	—	—	41,8	55,8	2,8	—
15	40,8	59,5	—	—	41,0	56,5	2,8	—
16	40,5	59,5	—	—	41,0	57,2	2,8	—
17	40,1	59,7	—	0,5	40,8	58,0	1,0	0,2
18	39,8	59,9	—	1,1	40,5	59,1	—	0,3
19	39,8	60,4	—	1,7	40,1	59,9	—	0,5
20	39,3	60,8	—	2,3	39,8	60,7	—	0,5
21	39,2	61,1	—	2,8	39,8	61,5	—	0,6
22	39,1	62,0	—	4,0	39,3	61,6	—	0,8
23	38,2	62,7	—	4,5	39,0	61,9	—	2,0
24	38,0	63,4	—	5,1	38,8	63,0	—	2,2
25	38,0	63,8	—	5,1	38,8	63,0	—	2,7

Was nun das Verhalten der drei Fettsäuren bei der Destillation selbst anbetrifft, so zeigt sich, daß darin zeitlich nicht so große Unterschiede bestehen wie quantitativ. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen tritt beim versäuerten Material (mit Ausnahme von Palmöl) etwas früher ein, was vielleicht auf die zersetzende Wirkung der nicht völlig entfernten Schwefelsäure zurückzuführen ist. Der Titer ist zugunsten des versäuerten Materials immer etwas höher, die Öl- und Isoölsäuremenge ist in den zwei ersten Dritteln der Operation um mehrere Prozente niedriger, wogegen bei dem anderen Material die feste Oxystearinsäure natürlich fehlt. Letzterer Umstand fällt sehr ins Gewicht bei der ganzen Beurteilung dieser Frage, da ja so ebenfalls eine größere Ausbeute erreicht wird.

Wie schon mehrmals erwähnt, wird durch die Sulfurierung der Fette noch ein großer Vorteil erreicht, der nicht zuletzt dazu geführt hat, daß die Versäuerung — trotz ihrer Umständlichkeit — immer wieder angewandt wird, es ist dies die Umwandlung der flüssigen Ölsäure in feste, als Kerzenmaterial verwendbare Produkte, also Oxystearinsäure, Lacton (und Isoölsäure bei der Destillation). Bedenkt man, daß Ölsäure bei 14° schmilzt, während der Schmelzpunkt von Oxystearinsäure bei 84°, der von Lacton bei 51° und der der Isoölsäure bei 45° liegt, so erkennt man sofort die Wichtigkeit dieses Verfahrens. Man kennt zwar noch andere Verfahren zur Überführung der Ölsäure in feste Produkte, aber die Versäuerung ist wohl heute noch das wichtigste, wenn ihm auch in der direkten Hydrierung der Ölsäure ein starker Konkurrent entstanden ist.

Das Verdienst, auf diese Reaktion zur technischen Verwertung der Ölsäure hingewiesen zu haben, gebührt wohl *Müller-Jacobs*, der sich schon 1881 ein Patent geben ließ zur Versäuerung der Ölsäure zu diesem Zwecke[1]. Ehe jedoch eine wirtschaftliche Anwendung möglich war, verging noch längere Zeit, und erst nach dem Verfahren von *David* gelangte man zu einem Erfolg.

Wie schon früher erwähnt suchte *Dubovitz*[2] die Tatsache, daß die Ausbeute von durchschnittlich 12% Oxystearinsäure bei dieser Reaktion mit der *Benedict*schen Formel für die Sulfoverbindung $C_{17}H_{34}(CO_2H)SO_4H$ nicht im Einklang steht, zu erklären durch die Bildung einer Verbindung:

$$\begin{matrix} C_{17}H_{34}(CO_2H) \\ C_{17}H_{34}(CO_2H) \end{matrix} \Big\rangle SO_4,$$

nach der allerdings ein besserer Anschluß an die Erfahrung erhalten wird.

Dubovitz prüfte seine Anschauung im großen nach. Er verfuhr dazu so, daß er von einer versäuerten aber noch nicht mit Wasser in Berührung gekommenen Fettmenge eine Probe in Alkohol auflöste und dann davon Verseifungszahl, Säurezahl und Jodzahl bestimmte. Unter der Voraussetzung, daß Alkohol auf die Sulfoverbindung nicht einwirke, muß dann besonders die Jodzahl einen Aufschluß geben über den Reaktionsverlauf.

---

[1] D. R. P. Nr. 17 264.

[2] Augsburger Seifensieder-Ztg. 1908, 728.

Bei der Versäuerung von Stillingiatalg und Palmöl z. B., die nach der Spaltung noch etwa 5% Neutralfett enthielten, ergaben sich so folgende Werte (die Oxystearinsäure ist aus der Verminderung der Jodzahl[1] berechnet, die Prozentangaben sind Prozente Sulfostearinsäure).

	vor Versäuerung	nach Versäuerung	nach Waschung
Stillingiatalg.			
Titer	50,4°	50,2°	50,1°
Verseifungszahl	215,2	244,3	212,3
Säurezahl	198,8	188,5	200,1
Jodzahl	44,7	35,6	36,06
Oxystearinsäure	—	8,9%	9,6%
Palmöl.			
Titer	—	—	—
Verseifungszahl	205,9	225,2	203,1
Säurezahl	192,8	207,7	192,8
Jodzahl	54,8	52,95	52,1
Oxystearinsäure	—	2,1%	2,7%
Gemisch von beiden (1 : 1).			
Titer	45,6°	—	54,5°
Verseifungszahl	207,9	—	200,4
Säurezahl	195,6	—	188,9
Jodzahl	12,3	—	42,7
Oxystearinsäure	—	—	13,1%
Gemisch von beiden (1 : 1).			
Titer	44,8°	—	44,4°
Verseifungszahl	205,4	—	198,6
Säurezahl	195,6	—	185,4
Jodzahl	55,0	—	46,65
Oxystearinsäure	—	—	9,18%

Aus diesen (und den anderen nicht angeführten) Daten ergibt sich, daß nur die Verseifungszahl einen regelmäßigen Gang hat. Nach der Versäuerung ist sie größer als die ursprüngliche, um nach der Waschung am kleinsten zu sein. Titer und Säurezahl zeigen keine Regelmäßigkeiten, letztere weil sich bei der Reaktion noch Lactone und andere Kondensationsprodukte bilden. Die Jodzahl ist meist nach der Versäuerung am kleinsten, beim Waschen müßte demnach ein Teil der ungesättigten Bindungen wieder zurückgebildet werden. Die Jodzahlen sprechen im allgemeinen für die Auffassung von *Dubovitz*; sonst zeigen auch diese Versuche im großen wieder, daß die Reaktion sehr kompliziert verläuft.

Während Palmöl allein hinter Stillingiatalg stark zurückbleibt, ist es merkwürdig, daß bei ihrem Gemisch ein sehr günstiges Ergebnis erhalten wurde.

Eine eingehende Untersuchung der günstigsten Arbeitsbedingungen für diese Reaktion — in bezug auf den oxydierenden Einfluß der Luft und Reaktionsdauer — ist von *Rosauer*[2] gegeben worden. Nach ihm ist die Mischung

[1] Siehe auch *Dubovitz:* Augsburger Seifensieder-Ztg. 1910, 407.
[2] Österr. Chem.-Ztg. 1905, 99.

der reagierenden Substanzen am besten durch ein Rührwerk und nicht durch Luftrührung vorzunehmen, da bei letzterer eine die Ausbeute vermindernde Oxydation eintritt; die Reaktionsdauer wird am besten auf 3 Stunden bemessen.

Neben Luft prüfte *Rosauer* noch trockene, vorgewärmte Luft und Kohlensäure als Rührmittel zum Vergleich.

Aus der Tabelle ergibt sich in der Tat, daß die Luftrührung einen ungünstigen Einfluß hat, während der Versuch mit Kohlensäure eine größere Ausbeute an Fettsäuren und eine geringe Bildung von Goudron zeigt; sicherlich hängt dies mit der oxydierenden Eigenschaft der Luft zusammen, die bei der Reaktionstemperatur von über 100° und bei höherem Drucke natürlich noch vermehrt ist. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft scheint keinen sehr großen Einfluß zu haben. Der Versuch mit mechanischem Rührwerk stellt sich ebenso günstig wie der mit Kohlensäure und ist deshalb für die Praxis auch der mechanische Rührer dem Luftrührer vorzuziehen, eine Tatsache, die in der Technik leider wenig beachtet ist, so wahrscheinlich sie von vornherein ist. Wir lassen hier die leicht verständliche Tabelle folgen.

	Erstarrungspunkt	Gesamtausbeute an Fettsäuren %	Jodzahl	Ölsäure %	Abnahme der Ölsäure %	Acetylzahl	Konstante Ätherzahl	Lacton %	Acetylzahl des Lactons	Oxysäuren %	Goudron
Vorprobe . .	42,5	—	50,6	56,18	—	—	—	—	—	—	—
mit CO_2 . .	42,5	100	35,32	39,21	16,97	33,05	5,38	2,71	5,36	15,12	wenig, weich, größtenteils in Kalilauge löslich
mit Luft . .	43,0	98	30,0	33,31	22,87	37,46	6,53	3,29	6,5	16,95	ziemlich viel, zäh, nach dem Lösen in KOH viel kohliger Rückstand
mit trockner vorgew. Luft	43,25	96	29,51	32,76	23,42	35,95	7,01	3,53	6,97	15,51	sehr viel, hart, körnig, nach dem Lösen in KOH viel kohliger Rückstand
mit Rührwerk	42,95	101	30,37	33,72	22,46	43,90	6,59	3,32	6,56	20,63	wenig, weich, gröstenteils in Kalilauge löslich

Die günstigste Reaktionsdauer bestimmte *Rosauer* derart, daß 100 g Fettsäure bei 110° mit 5% Schwefelsäure von 66° Bé in einem Becherglas mit Rührwerk sulfuriert wurden. Nachdem die Schwefelsäure in ½ Stunde vollständig zugeflossen war, wurde die erste Probe genommen und jede weitere 1 Stunde später.

	Vorprobe	Nach Einlauf der Säure	1 Stunde später	2. Std.	3. Std.	4. Std.	5. Std.	6. Std.
Erstarrungspunkt .	42,5°	42,80	42,6	42,85	42,9	43,0	43,0	42,95
Jodzahl	50,6	38,32	34,15	32,76	31,66	30,65	30,75	30,02
Ölsäure	56,18%	42,91	37,91	36,37	35,15	34,03	33,03	33,33
Ölsäureabnahme von Stunde zu Stunde	—	13,64%	4,63	1,54	1,22	1,12	0,45	0,25

Wie man sieht, nimmt die Ölsäure zuerst sehr stark ab, nach der dritten Stunde ist praktisch die Reaktion wohl als beendet anzusehen. Auch der Titer hat nach dieser Zeit sein Maximum erreicht.

Auf Grund dieser Versuche (die natürlich auch für die Verseifung mit Säure gelten) empfiehlt *Rosauer* möglichst einfache Apparate anzuwenden für die Versäuerung, wie sie schon oben S. 32 beschrieben sind. Bei Versuchen im großen mit einem solchen Apparat ergab sich als beste Reaktionsdauer 3 Stunden. Ein Stearin von bei 110° versäuerten Fettsäuren hatte eine Jodzahl von 16, bei 90° versäuertes von 14 bis 15, bei 70° versäuertes von 10. Arbeitet man bei etwa 110° 4 bis 5 Stunden, so kann man die Säuremenge bis auf 3% herabsetzen.

Was nun die praktische Ausführung anbetrifft, so müssen hier vor allem zwei Verfahren erwähnt werden: das von *David* und das von *Lewkowitsch*.

David[1] gibt folgende (in den Hauptzügen wiedergegebene) Arbeitsweise mit seinem Apparate (Fig. 10) an.

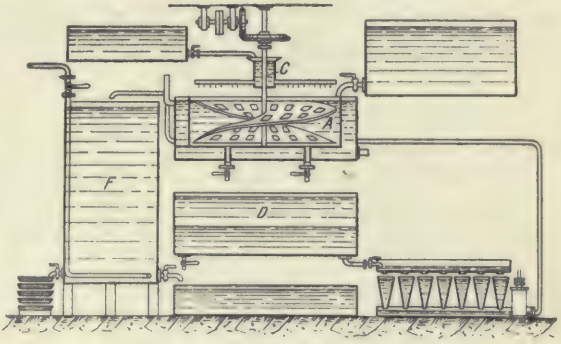


Fig. 10.

In einem mit Rührwerk versehenen Mischgefäß *A* befindet sich die zu verarbeitende Ölsäure, die eine Temperatur von 0° hat. Aus einer Art Wasserrad *C* läßt man unter Rühren Schwefelsäuremonohydrat zufließen, dem 5% Nordhäuser Säure beigemischt sind. Die ganze Säuremenge beträgt etwa 40 bis 50% vom Ölgewicht, ist also sehr hoch. Während des Zufließens darf die Temperatur nicht über 20° steigen. (Das Gefäß *A* ist zur Kühlung mit einem Wassermantel umgeben.) Nachdem dann das Gemisch 12 Stunden ruhig stehen geblieben ist, gibt man die sulfurierte Menge in einen verbleiten Bottich *D*, der mit der dreifachen Menge kalten Wassers vom Ölgewicht gefüllt ist. Hierbei darf die Temperatur nicht über 25 bis 30° steigen, was man durch Rühren erreicht. Beim Stehen bilden sich dann im Bottich zwei Schichten, von denen die untere, das Säurewasser, abgelassen und die Ölschicht nochmals unter Rühren mit der viereinhalbfachen Menge frischen Wassers versetzt und stehen gelassen wird. Am Ende dieser Zeit haben sich in der Flüssigkeit große Mengen feiner Krystalle ausgeschieden, die abfiltriert und gewaschen werden. Diese Krystalle schmelzen bei 45°; ihre Menge beträgt etwa 20% der angewandten Ölsäure. Sie geben ein sehr weißes Kerzenmaterial.

Die Filterflüssigkeit kommt in den zylindrischen Bottich *F*, wo sie sich nach einstündigem Kochen mit offenem Dampf in zwei Schichten teilt. Die obere Schicht wird nochmals mit Wasser gewaschen und dann in der Kälte zur Krystallisation gebracht. Es scheiden sich aus ihr jetzt Krystalle vom

[1] F. P. No. 252 263 (1895) und Zusatz vom Jahre 1897.

Schmelzpunkt 65° ab, die 30 bis 35% vom Ölgewicht ausmachen. Es sind im ganzen also 50 bis 55% in feste Produkte übergeführt worden. Die übrigen 45% finden sich im Rückstand, einem dunklen Öl, das destilliert wird. Dadurch erhält man ein reines Olein, aus dem durch Pressung nochmals 25% seines Gewichtes an festem Stearin gewonnen werden.

Es ist bemerkenswert, daß bei diesem Verfahren mit einer großen Säuremenge und sehr niedrigen Temperaturen gearbeitet wird.

Nach *Davids* Angaben sollen so aus einem Rohmaterial vom Schmelzpunkt 44°, das im Durchschnitt 50% Stearin, 44% Ölsäure und 10% Glycerin liefert, nach seinem Verfahren 72 bis 75% Stearin, 21 bis 18% Ölsäure und 10% Glycerin erhalten werden. Nach *Lewkowitsch*[1] und *Shukoff*[2] beruhen diese Angaben jedoch auf einem Irrtum.

Im Anschluß an seine schon erwähnten theoretischen Versuche beschäftigte sich *Lewkowitsch*[3] auch praktisch mit der Frage der Ölsäureumwandlung und gab ein Verfahren an, das technische Anwendung gefunden hat. Bei diesem Verfahren werden mit Vorteil zwei neue Prinzipien angewandt. Zur Abschwächung der heftigen Wirkung der Schwefelsäure wird die Ölsäure in Gegenwart eines zweiten an der Reaktion nicht teilnehmenden Mediums versäuert und sodann die gebildete Oxystearinsäure aus dem Reaktionsprodukt vor der Destillation entfernt, so daß keine Rückbildung derselben in Ölsäure stattfinden kann.

Im einzelnen ist dieses Verfahren, wie es die *Standard Oil Company* anwendet, folgendes[4]: Die umzuwandelnde Ölsäure wird in ein passendes Lösungsmittel, am besten in ein Leichtpetroleum von 66° Bé, gebracht (1 Volumen Ölsäure und 2 Volumen Petroleum) und mit 1 bis 3 Gewichtsteilen Schwefelsäure bei 104° versäuert. Nach vollendeter Reaktion wird dann die Sulfoverbindung durch Kochen mit offenem Dampf in Oxystearinsäure verwandelt.

Die Lösung trennt sich bei einstündigem Stehen in eine untere, das Säurewasser enthaltende Schicht, die abgezogen wird, während die obere, Petroläther und Oxystearinsäure sowie unveränderte Ölsäure, mit heißer Petroleumnaphtha (im Verhältnis 1 : 1) behandelt wird. Beim Abkühlen dieser Lösung fällt dann die reine Oxystearinsäure in weißen Krystallen aus, wird abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute an Oxystearinsäure beträgt 50%. Die bleibenden 50%, teilweise Lacton, teilweise Ölsäure, werden destilliert, die hierbei entstehende Ölsäure wird zurückgegeben, so daß im ganzen mit dem Lacton 85 bis 90% fester Produkte gewonnen werden. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und von neuem verwandt.

Ein gutes Produkt wird auch nach dem *Shukoff*schen Verfahren[5] erhalten, dessen Prinzip darin besteht, die Schwefelsäure mehrere Stunden bei relativ

[1] Technologie II, 640.
[2] D. R. P. Nr. 150 798.
[3] Technologie II, 637; Journ. Chem. Soc. Ind. 1897, 389; 1908, 489.
[4] E. P. No. 20 474 (1904); F. P. No. 348 089.
[5] D. R. P. Nr. 150 798.

niedriger Temperatur, zwischen 60 und 90°, wirken zu lassen. Praktisch ist es wohl nicht angewandt.

Ebenso ist es mit dem *Wunder*schen Patent[1], das eine Kombination der Wasser- und Schwefelsäurespaltung darstellt, indem zuerst die schwachangesäuerten Fette mit Wasserdampf auf 120° erhitzt werden und dann weiter auf 150° mit einer größeren Menge Schwefelsäure (5 bis 15%).

Noch komplizierter ist das Verfahren des D. P. Nr. 121 446 und Nr. 132 223, nach dem die wie gewöhnlich versäuerten Fettsäuren der Elektrolyse bei einem Druck von 4 bis 5 Atm. unterworfen werden; letztere Operation soll offenbar eine direkte Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindung der Ölsäure bewirken. Eine praktische Anwendung hat das Verfahren nicht gefunden, wie auch verschiedene andere von *Hartel*[2], der die Fettsäuren vor der Versäuerung destillieren will, von *Hausamann*[3], der zweimal hintereinander versäuert, oder das von *Delarue*[4], nach dem die Kalkseifen mit Schwefelsäure behandelt werden sollen zur Umwandlung der Ölsäure. Nach *Sandberg*[5] erhält man aus Tran ein Produkt vom Erstarrungspunkt 26 bis 25°, wenn man diesen bei Temperaturen unterhalb 25° mit 20% Schwefelsäure behandelt. *Potolowsky*[6] setzt bei der Versäuerung von Tranen noch Nitrat zu, so daß 5% freie Salpetersäure entsteht.

Endlich mag hier auch noch das Patent von *Stein*[7] erwähnt werden, nach dem die Fette mit einer Lösung von schwefliger Säure oder von Bisulfit gespalten werden sollen unter Druck.

Darstellung von Sulfosäuren.

Es sei vorausgeschickt, daß unter „Sulfurierung" jede Reaktion, die zur Bildung einer Sulfosäure führt, verstanden wird. Die Sulfogruppe SO_3H kann nicht nur als solche eingeführt werden, indem man Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure usw. benutzt; sie kann auch anders, z. B. durch Oxydation des Schwefelwasserstoffrestes SH, den man eingeführt hat, entstehen.

Die Methoden der Sulfurierung, die im Laboratorium angewendet werden können, sind ja zahlreich; für die Technik sind aber die mit Nutzen anwendbaren auszusuchen. Obwohl schon *Faraday*[8] im Jahre 1826 Naphthalinsulfosäuren darstellte, hat die Sulfurierung im technischen Betriebe lange Zeit hindurch eine untergeordnete Rolle gespielt. Nur minderwertige Glyceride (wie wir früher sahen) wurden der Einwirkung der Schwefelsäure unterworfen, weil die verkohlende Wirkung der letzteren dabei deutlich hervortrat und die Ausbeuten an Sulfofettsäuren gering waren.

[1] D. R. P. Nr. 116 685.
[2] D. R. P. Nr. 148 062.
[3] F. P. No. 335 768.
[4] D. R. P. Nr. 138 120.
[5] D. R. P. Nr. 162 638.
[6] A. P. No. 823 361 (1896).
[7] D. R. P. Nr. 61 329.
[8] Philos. Transact. 1826, II, 279.

Erst im Jahre 1869 bewiesen *Wichelhaus* und seine Schüler durch die Einführung der Alkalischmelze der Sulfosäuren in die Technik, daß gute Ausbeuten zu erzielen waren, wenn man die Art der Einwirkung besonders regelte. Diese besondere Regelung war bei ihren Arbeiten unerläßlich, weil es sich um isomere Verbindungen, um α- und β-Naphthol, handelte. Sie fand erst später ihre Erklärung.

Auf das Naphthol-Patent folgte bald dasjenige, welches die Benutzung der Sulfosäuren für die Alizarindarstellung schützte. Bei den Anthrachinon-Sulfosäuren waren wieder besondere Erfahrungen zu machen; sie nahmen so viel Zeit in Anspruch, daß von einer Alizarinindustrie erst mehrere Jahre später zu reden war, lohnten sich aber auch insofern, als die Darstellung der Sulfosäuren vielseitiger wurde.

Jetzt gilt sie als einer der mächtigsten Hebel der Farbstoffindustrie, hat aber auch auf dem Gebiete der Ölbeizen durch die Hinzuziehung neuer Sulfofettsäuren allgemeine Geltung bekommen, wie wir oben sahen.

Dadurch hat die Schwefelsäure als solche und als Anhydrid ebensolche Bedeutung für die Herstellung von Derivaten organischer Verbindungen erhalten, wie die Salpetersäure.

Der schwefligen Säure (in Form ihrer Salze) bediente sich zuerst *Piria*[1] zur Darstellung von Sulfosäuren. *Friedel* und *Crafts*[2] verwandten die schweflige Säure als solche zur Synthese von Sulfosäuren nach ihrem bekannten Verfahren mittels Aluminiumchlorid; *Gattermann*[3] erhielt nach der Sandmeyerschen Reaktion mit schwefliger Säure die Sulfinsäuren, die leicht zu Sulfosäuren oxydiert werden können.

Schließlich kommt man noch zu Sulfosäuren durch Oxydation von Sulfhydraten, Sulfiden usw., ein Verfahren, das besonders zur Darstellung von Polysulfosäuren angewandt wird[4].

Die anderen Methoden[5] stellen fast nur Abänderungen der eben angeführten vor, und wenn sie auch zum Teil großes praktisches Interesse haben, seien sie hier doch nur in die folgende Zusammenstellung eingereiht, da sie später noch besprochen werden.

I. Direkte Methoden der Sulfurierung.
   1. a) Mit Schwefelsäure allein und mit Anhydrid;
      b) unter Zusatz von Quecksilber, poröser Körper usw.
   2. Mit Derivaten der Schwefelsäure (Chlorsulfonsäure).
   3. Mit Salzen der Schwefelsäure.

II. Indirekte Methoden.
   1. Mit schwefliger Säure
      a) nach *Friedel-Crafts*,
      b) nach *Gattermann*.

---

[1] Amer. Chem. Journ. 1851, I, 33.
[2] Annales de Chim. et de Phys. 1888 (18), 442.
[3] Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1899, 1136.
[4] D. R. P. Nr. 70 296 (1892).
[5] Siehe auch *Lassar-Cohn:* Arbeitsmethoden. Leipzig 1907.

2. Mit Salzen der schwefligen Säure.
3. Mit Sulfhydraten und Sulfiden.

Die wichtigste all dieser Methoden ist bis heute die erste: mit freier Schwefelsäure, und man wendet die anderen nur an, wenn sie versagt. Das hat seinen Grund hauptsächlich in dem einfachen und sicheren Reaktionsverlauf im Gegensatz zu den anderen Verfahren, die alle einen mehr oder minder großen Umweg bedingen, ehe sie zur Sulfosäure führen. Nur bei aliphatischen Verbindungen ist die Schwefelsäure nicht gut anwendbar zur Sulfurierung, während bekanntlich aromatische Körper sehr beständig gegen die oxydierende Wirkung dieser Säure sind.

Bei dieser Reaktion: $RH + H_2SO_4 \longleftrightarrow R \cdot SO_3H + H_2O$ wird nun immer Schwefelsäure in so großem Überschuß angewandt, daß die Säure zugleich als Reaktionsmedium dient, und daß das Gleichgewicht stark nach der Seite der Sulfosäure verschoben ist.

Nach den Arbeiten von *Hantzsch*[1] über den Zustand von Stoffen in „absoluter" Schwefelsäure kann man sich ein Bild machen von dem Charakter der Säure als Lösungsmittel, wobei man allerdings bedenken muß, daß seine Ergebnisse nur im großen auf die Verhältnisse in diesem Zusammenhange übertragen werden dürfen, da sie bei niederer Temperatur (10°) ausgeführt wurden.

Vor allem zeigt sich, daß sowohl aliphatische wie aromatische Kohlenwasserstoffe als solche in der Säure unlöslich sind, ebenso wie ihre Halogenderivate (soweit diese untersucht wurden). Werden diese Verbindungen von der Säure aufgenommen, so tritt dabei eine chemische Reaktion ein und zwar meist eine Sulfurierung. Körper, wie Hexachlorbenzol oder Hexamethylbenzol, die nicht sulfuriert werden können, sind auch nicht zur Lösung zu bringen; das gilt auch von Tribrom- und Trichlorphenol, die bei gewöhnlicher Temperatur von der Säure nicht angegriffen werden. Daß ein großer Teil organischer Verbindungen, wie fast alle Carbon- und Sulfosäuren, Amine, andere stickstoffhaltige Körper (Cyanursäure usw.), aus der Säure unverändert wieder gewonnen werden können, beweist noch nicht, daß sie auch unverändert in ihr enthalten sind. Vielmehr ergaben kryoskopische Messungen, daß viele Verbindungen abnorm kleine Molekulargewichte in Schwefelsäure haben und daß die Leitfähigkeit solcher Lösungen höher ist als die reiner Säure. Nur bei wenigen der untersuchten Körper, wie Trichloressigsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure, Phthalsäureanhydrid und Polynitrobenzol zeigte sich normales Molekulargewicht und Leitfähigkeitsvermögen, aber auch von ihnen nimmt *Hantzsch* zum Teil an, daß sie als Oxoniumderivate gelöst sind.

Nach *Walden*[2] besitzt Schwefelsäure — wie auch schweflige Säure, Thionyl- und Sulfurylchlorid — ein ziemlich großes Ionisierungsvermögen, was sie also auch als Reaktionsmedium geeignet macht.

Was nun weiterhin den Reaktionsmechanismus der Sulfurierung anbelangt, so ist es sicher, daß dieser ziemlich einfach ist und einer Gleichung

[1] Zeitschr. f. physikal. Chemie 1908, I, 257; II, 626.
[2] Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1902, 370.

erster Ordnung entspricht, indem die Konzentration der Säure wegen ihres großen Überschusses als konstant angesehen werden kann, daß man also schreiben kann: $SO_4H_2 + RH \longleftrightarrow R \cdot SO_3H + H_2O$.

Diese Resultate verdanken wir *Martinsen*[1], auf dessen Untersuchungen etwas näher eingegangen werde, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß in praxi die Reaktion nicht immer im homogenen System verläuft.

Die Substanz, welche zur Prüfung dieser Verhältnisse diente, war das p-Nitrotoluol, das vor allem gewählt wurde, weil es bei gewöhnlicher Temperatur eine Sulfogruppe in zeitlich bequem meßbarer Weise aufnimmt. Benzol wäre zu diesem Zwecke, wie viele andere Körper, ungeeignet, da es so schnell sulfuriert wird, daß es als solches in Schwefelsäure kaum existiert[2].

Die analytische Methode zur quantitativen Bestimmung der gebildeten Menge Sulfosäure gründete sich darauf, daß allgemein die Gegenwart einer Sulfogruppe die weitere Nitrierung der betreffenden Körper entweder erschwert oder ganz verhindert; gerade in der p-Nitrotoluosulfosäure liegt ein Körper vor, dessen Nitrierung nur äußerst langsam vor sich geht. Da nun andererseits p-Nitrotoluol leicht zum Dinitrotoluol weiter nitriert wird, muß man nur das Sulfurierungsgemisch, in dem also zum Teil die Reaktion

$$CH_3C_6H_4 \cdot NO_2 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$$

vor sich ging, von Zeit zu Zeit mit einer bekannten Menge Salpetersäure (am besten in schwefelsaurer Lösung) versetzen, wodurch das unveränderte Nitrotoluol in Dinitrotoluol übergeführt wird. Die übrig bleibende Menge der freien Salpetersäure wird dann im Nitrometer bestimmt und dient als Maß für die gebildete Menge Sulfosäure. Diese einfache Methode läßt sich auch in anderen Fällen anwenden.

Bezeichnet nun t die Zeit in Minuten, a die Anfangskonzentration und x die zur Zeit t sulfurierte Menge des p-Nitrotoluols (ausgedrückt in cc NO), so muß bei einer Reaktion erster Ordnung gelten:

$$k = \frac{2{,}302}{t} \log^{(10)} \frac{a}{a - x}.$$

Von den Versuchen, die in anhydridhaltiger Säure, in Monohydrat und in konzentrierter, SO_2-haltiger Säure ausgeführt wurden, seien hier einige wiedergegeben.

1. Sulfurierung in anhydridhaltiger Säure

2,4% SO_3 auf 97,6% H_2SO_4.

Temperatur 25°.

Sulfurierungsnorm = 0,1 Mol. p-$CH_3C_6H_4 \cdot NO_2$, äquiv. 11,2 cc NO.

t	x	$a - x$	k
60	2,02	9,18	0,0033
125	3,81	7,39	0,0033
245	6,08	5,12	0,0032
390	7,59	3,61	0,0029
1320	10,32	0,88	0,0019

[1] Zeitschr. f. physikal. Chemie 1908, I, 713.

[2] l. c. 1904, 385; 1907, 605.

Temperatur 35°.
Sulfurierungsnorm = 0,2 Mol. p-$CH_3C_6H_4 \cdot NO_2$, äquiv. 11,2 cc NO.

t	x	$a - x$	k
30	1,75	9,45	0,0057
70	3,69	7,51	0,0057
140	5,96	5,24	0,0054
240	7,97	3,23	0,0052
480	10,00	1,20	0,0047

Temperatur 45°.
Sulfurierungsnorm = 0,2 Mol. p-$CH_3C_6H_4 \cdot NO_2$, äquiv. 11,2 cc NO.

t	x	$a - x$	k
15	2,25	8,95	0,015
30	4,07	7,13	0,015
60	6,50	4,70	0,014
120	8,97	2,23	0,013
260	10,81	0,39	0,013

2. Sulfurierung in Schwefelsäure-Monohydrat.

Temperatur 25°.
Sulfurierungsnorm = 0,2 Mol. p-$CH_3C_6H_4 \cdot NO_2$, äquiv. 11,2 cc NO.

t	x	$a - x$	k
1275	4,98	6,22	0,00046
2720	7,27	3,93	0,00038
4185	8,34	2,86	0,00033
7140	9,06	2,14	0,00023
13200	9,67	1,53	0,00017
23280	9,93	1,27	0,00009

3. Sulfurierung in SO_2-haltiger Säure.
0,49% H_2SO_3 auf 99,40% H_2SO_4.

Temperatur 25°.
Sulfurierungsnorm = 0,2 Mol. p-$CH_3C_6H_4 \cdot NO_2$, äquiv. 11,2 cc NO.

t	x	$a - x$	$k \cdot 10^{-6}$
27360	0,45	10,75	1,5
52280	0,61	10,59	1,0
99360	0,87	10,33	0,9
138000	1,17	10,03	0,9

Die Konstante läßt sich, wie man sieht, sehr gut nach der obigen Formel berechnen, während eine Konstanz für eine Reaktion zweiter Ordnung aus diesen Zahlen nicht zu erhalten ist.

Bemerkenswert ist, daß die Konstante ohne Ausnahme (auch bei den hier nicht angeführten Versuchsdaten) einen sehr regelmäßigen Gang zeigt, indem sie im Verlauf der Reaktion immer kleiner wird. Das erklärt *Martinsen* mit Recht durch den hemmenden Einfluß des gebildeten Wassers, der sich auch in dem Verhältnis der Konstanten für die drei Schwefelsäuren zeigt, das etwa wie 3 : 0,4 : 0,001 ist. Bei der SO_2-haltigen Säure ist vielleicht noch der Einfluß der schwefligen Säure zu berücksichtigen. Man sieht, daß die Wirkung des entstehenden Wassers (auch nach der quantitativen Seite hin), trotz seiner großen Verdünnung, wie man hier wohl sagen kann, durchaus nicht zu vernachlässigen ist; vielleicht hängt dies zusammen mit

der oben erwähnten stark ionisierenden Kraft der Schwefelsäure. Die Praxis, die das rein empirisch erkannte, wendet deshalb auch meist SO_3-haltige Säure an.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion, aus den drei ersten Versuchen bestimmt, wächst für je 10° Temperaturerhöhung, wie meist, auf den doppelten bis zweieinhalbfachen Wert: bei 25° ist k etwa 0,003, bei 35° 0,006, bei 45° 0,015.

Es ist interessant, daß nach *Martinsen*[1] die Geschwindigkeitskonstante der Nitrierung etwa 1000 mal so groß ist wie die der Sulfurierung, auch ist ihr Temperaturkoeffizient höher, nämlich 3.

Im ganzen ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die Sulfurierung durchaus normal verläuft und dieses Resultat läßt sich wohl auch auf die Praxis anwenden.

Etwas verwickelter liegen die Verhältnisse in bezug auf die qualitative Seite der Reaktion, d. h. in bezug auf die Isomerie der entstehenden Säuren. Bekanntlich bilden sich bei einer Substitution in aromatischen Kernen meist mehrere Isomere nebeneinander, und gerade an den Beispielen der Naphthalinsulfosäuren (und ihrer Chlor- und Oxyderivate) hat man diese Beziehungen eingehend zuerst studiert[2]. Dies hat eine große Bedeutung für die Technik; z. B. hat die 1 (α)-Naphthalinsulfosäure einen viel geringeren Wert als die isomere 2 (β)-Säure. Man muß also hier und in vielen anderen Fällen die günstigsten Reaktionsbedingungen für die Entstehung des einen Isomeren aufsuchen.

Diese Bedingungen sind nicht nur rein äußerliche, wie Temperatur, Dauer der Reaktion, Mengenverhältnisse, Einfluß des Lösungsmittels usw., sondern auch gewissermaßen innerliche, vor allem Konstitution und Charakter der schon im Kern vorhandenen Substituenten. Besonders diese letzteren sollen hier an dem Beispiel der Sulfosäuren des Naphthalins besprochen werden.

Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, das große Tatsachenmaterial auf diesem Gebiete so weit zu sichten, daß man gewisse Regelmäßigkeiten feststellen konnte[3]. Es zeigt sich nun, daß man bei Monosubstitutionsderivaten zwei Gruppen von Substituenten unterscheiden muß, solche wie OH, Cl, Br, CH_3, die einen neueintretenden Substituenten vorzugsweise in o- oder p-Stellung zu sich „orientieren", und solche wie NO_2, SO_3H und CO_2H, die im Gegensatz hierzu in die m-Stellung orientieren. Eine Mittelstellung scheint die NH_2-Gruppe einzunehmen. Schon *Martinsen* stellte bei seinen Versuchen über Nitrierung eine ähnliche Reihe für die Wirkung der Substituenten auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion auf, und zwar:

$$NO_2 > SO_3H > CO_2H > Cl < CH_3 < OCH_3 < OC_2H_5 < OH,$$

wo auf der linken Seite nitrierungshemmende, auf der rechten beschleunigende Substituenten stehen (Cl ist nach ihm neutral). Zugleich wies er auch darauf hin, daß die hemmenden Substituenten eine neu eintretende Gruppe nach meta orientieren, die anderen nach ortho und para. Da nun die SO_3H-Gruppe einen

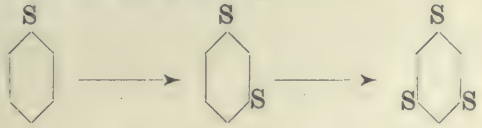
[1] Zeitschr. f. physikal. Chemie 1908, I,713.

[2] *Erdmann:* Annalen d. Chemie u. Pharmazie 1888 (247), 306; 1893 (275), 184.

[3] *J. Obermiller:* Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Leipzig 1909.

ähnlichen (wenn auch schwächeren) Charakter wie die NO_2-Gruppe in den organischen Verbindungen hat, kann das obige Schema auch für die Sulfurierung angewandt werden, was sich im allgemeinen als richtig erweist. Nach *Hollemann*[1] gelten die gleichen Verhältnisse auch bei Einführung eines dritten Substituenten. Der Grund für diese Tatsachen scheint in sterischen Eigentümlichkeiten sowohl der Kohlenwasserstoffe wie der Substituenten zu liegen.

Im Einklang hiermit erhält man in der Tat aus Benzol beim direkten Sulfurieren keine o-Disulfosäure, da ja die SO_3H-Gruppe die neu eintretende in die m-Stellung orientiert (bei längerer Einwirkung entsteht auch p-Säure). Ebenso entsteht dann aus der Disulfosäure die 1, 3, 5-Trisulfosäure, d. h. es findet wieder m-Orientierung statt:



(S gesetzt für SO_3H.)

Wie eben erwähnt, ist der Gegensatz zwischen o und p nicht so hervortretend; am Beispiel der beim Sulfurieren von Phenol entstehenden o- und p-Sulfosäure (da ja OH nach o und p orientiert) hat *Obermiller*[2] gezeigt, daß die o-Verbindung in größerer Ausbeute bei niederer Temperatur und Säurekonzentration entsteht. Wir geben seine Versuche hier zum Teil wieder. Beide Male wurden je 200 g C_6H_5OH genommen.

ortho-Versuche.

Versuchszahl	Schwefelsäure	Temperatur	Versuchsdauer	Verhältnis von ortho-Salz zur Mutterlauge vom spez. Gew. 1,160	Abgeschätzter ortho-Gehalt der Gesamtsulfosäuren %	Gesamtausbeute an Sulfosäuren %
1	1,1 Teil von 100%	15—20°	2 Std. + 3 Tage	1 : 14	35,4	81
2*	1,25 Teil von 100% + 2% HgO	15—20°	5 Std. + 1 Nacht	1 : 12,6	36,7	82,5
3 a)	1,5 Teil von 100%	15—20°	1½ Std.	1 : 9,5	40,7	74
3 b)			5 Std. + 1 Nacht	1 : 14	35,4	98
4	1,5 Teil von 100%	0—5°	5 Std.	1 : 12	37,4	70
5 a)	1 Teil von 78% + 1,5 Teil v. 100%	0—5°	4 Std.	1 : 8	43,5	66
5 b)			4 Std. + 1 Nacht + 8 Std. + 1 Nacht	1 : 11	38,6	80

* Bei diesem Versuch wurden noch 2% HgO zugesetzt (siehe S. 54). Die Prozente o-Säure wurden abgeschätzt.

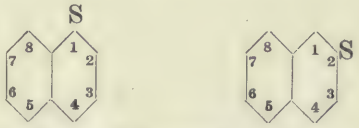
[1] Chem. Centralbl. 1906, I, 457; 1910, I, 1501.
[2] Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1907, 3623; 1908, 696.

para-Versuche.

Versuchszahl	SO_3 %	Temperatur	Direkt gewogenes para-Salz %	Mutterlauge hält nach Schätzung in Lösung %	Vorwiegende Bestandteile der Mutterlauge
1	70	90—100°	71	33	Disulfosäure
2	50	60— 70°	71	28	o-Säure
3	40	90—100°	81,5	18	Disulfosäure
4	20	90—100°	85	14	Disulfosäure
5	0	90—100°	85	10	o-Säure

Bei den letzteren Versuchen wurde 6 Stunden gerührt; die zugesetzte Säuremenge betrug 220 g, 170 g SO_3 entsprechen 100%. Wie man sieht, ist also bei höherer Temperatur und Konzentration die Bildung von o-Säure fast ganz zurückgedrängt.

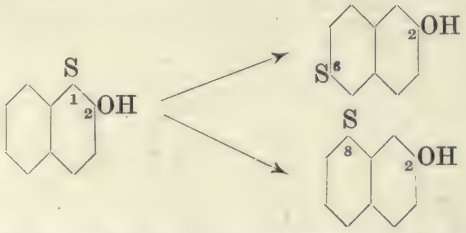
Bei der Sulfurierung des Naphthalins können zwei Monosulfosäuren entstehen:



Es hat sich nun gezeigt, daß die 1(α)-Stellung sich in bezug auf die 8-Stellung etwa wie die o-Stellung im Benzol verhält[1]. In der Tat entsteht so die 1-Säure analog dem eben besprochenen Fall bei niederer Temperatur, die 2-Säure bei höherer. Die quantitativen Verhältnisse sind etwa:

	1- Säure	2-Säure	
bei 100°	95%	5%	
bei 160 bis 170°	18%	83%	(S. a S. 72.)

Analog den Phenolsulfosäuren geht die aus β-Naphthol zuerst entstandene 1-Sulfosäure bei höherer Temperatur in ein Gemenge von 2, 6-Säure (Schäffersche Säure) und 2, 8-Säure über:



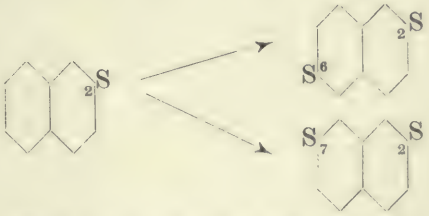
Ebenso zeigt sich, daß bei weiterer Sulfurierung der Monosäuren die α-Stellungen, also 1, 4, 5, 8 von der neu eintretenden SO_3H-Gruppe bevorzugt werden. Aus der 1-Säure wie aus der 2-Säure entsteht die 1, 5- und die 2, 5-Disulfosäure. Die 1, 5-Disulfosäure entsteht beim Erwärmen von 1-Säure mit Schwefelsäure auf 60 bis 70° (neben etwas 1, 6-Säure)

[1] *Obermiller:* l. c., S. 93.

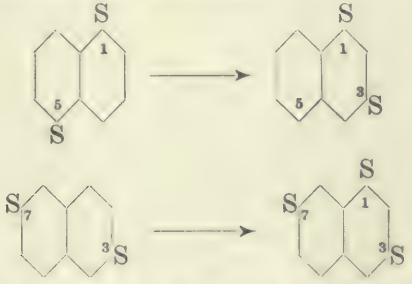
aus der 2-Säure entsteht die 1, 6-Disäure bei 100°:

Geht man aber höher mit der Temperatur, so wird wieder die 2-Stellung (2, 3, 6, 7) bevorzugt. Aus der 1-Säure entsteht also jetzt (bei 110°) hauptsächlich die 1, 6-Disäure

aus der 2-Säure, wenn man bei 180° sulfuriert die 2, 6-Disäure, bei 160° die 2, 7-Disäure.

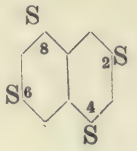


Wahrscheinlich bildet sich hier die 2, 7-Disäure immer zuerst und wird dann im Laufe der Reaktion in 2, 6-Disäure umgewandelt. Diese Orientierung in den anderen Kern, die beim Naphthalin der m-Orientierung des Benzols zu entsprechen scheint, läßt sich weiter auch bei den Trisulfosäuren verfolgen. So entsteht aus der 1, 5-Disäure die 1, 3, 5-Trisäure, die neueintretende Sulfogruppe wird also, da die schon vorhandenen ihre orientierende Wirkung zugleich ausüben, in die 3-Stellung gebracht.

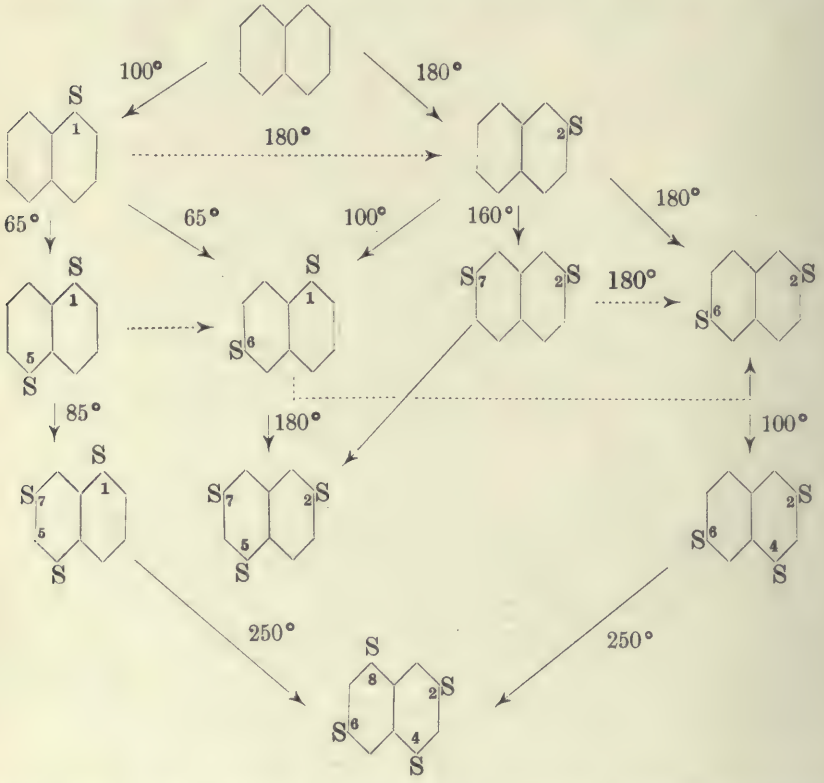


Gleicherweise findet die Sulfurierung der 3, 7-Disäure statt, so daß auch hier die angegebene Verteilung in der Tat eintritt. Schließlich finden wir

die m-Orientierung auch wieder bei der Tetrasulfosäure, die durch Sulfurierung entsteht, da diese eine 2, 4, 6, 8-Säure ist, also folgende Konstitution hat:



Zusammenfassend ergibt sich demnach für die Sulfosäuren, welche durch direkte Sulfurierung aus dem Naphthalin entstehen, folgendes Diagramm[1].

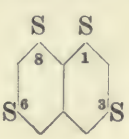


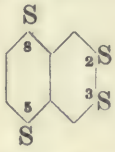
Die an die Pfeile gesetzten Temperaturen bedeuten Durchschnittstemperaturen.

Wie man sieht, ist es beim Naphthalin im Einklang mit der oben aufgestellten Regel bis jetzt noch nicht gelungen, eine α-β-Disulfosäure durch direkte Sulfurierung darzustellen. Die 1, 2-Disäure erhält man deshalb nach der Sandmeyerschen Reaktion, auch die 1, 8-Disäure erhält man nur auf diesem Wege. Bemerkenswert ist auch, daß die 1, 4-Disäure

[1] *Friedländer:* Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IV, 623.

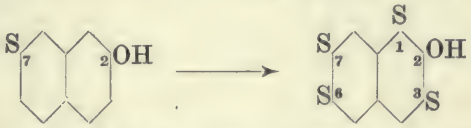
nicht durch direktes Sulfurieren darzustellen ist[1]. Ebenso erhält man die zwei anderen bis jetzt bekannten Tetrasulfosäuren 1, 3, 6, 8 und 2, 3, 5, 8, die sich auch nicht der Regel fügen würden, auf indirektem Wege[2].



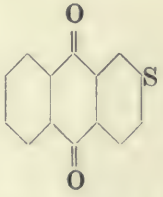


Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß es auffallende Ausnahmen gibt. Bei der Sulfurierung der 2-Naphthylamin-3,-7-disulfosäure bildet sich die entsprechende 6, 7-Trisäure[3]:

aus der 2-Naphthol-7-sulfosäure die entsprechende 1, 3, 6, 7-Tetrasulfosäure



Das Anthracen verhält sich analog, da es eine α-Säure liefert (neben einem kleineren Teil der β-Säure). Das Anthrachinon wird dagegen in eine β-Säure umgewandelt, was *Obermiller* durch die sterische Hinderung, die von den Carbonylgruppen ausgeht, erklärt.

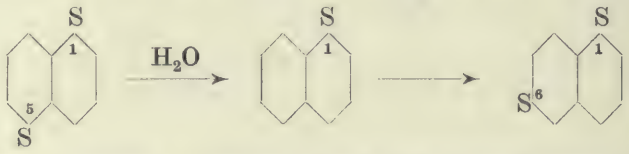


Aber auch beim Anthrachinon kommt man durch direkte Sulfurierung zur α-Säure (und zwar mit guter Ausbeute), wenn man dem Sulfurierungsgemisch eine geringe Menge, 1 bis 0,5%, Quecksilber zusetzt[4]. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt; auch der von *Obermiller* bei der Sulfurierung von

[1] Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1899, 1156.
[2] D. R. P. Nr. 70 296.
[3] Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1894, 1193.
[4] D. R. P. Nr. 149 801.

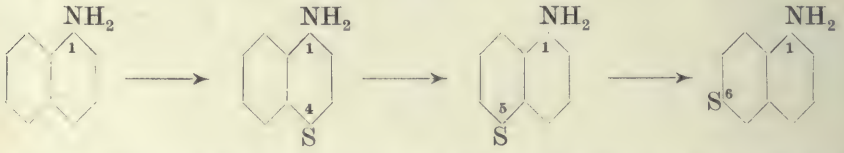
Phenol angewandte Zusatz von Quecksilberoxyd (siehe Tabelle auf S. 49) wirkte nicht in derselben Weise, sondern war hier auf die Reaktion ganz ohne Einfluß. Jedenfalls muß aber auch diese Tatsache zu den Ausnahmen gerechnet werden.

Wie in dem Diagramm für die Naphthalinsulfosäuren angedeutet ist, gelingt es, verschiedene Säuren in ihre Isomeren umzuwandeln durch Änderung der Reaktionsbedingungen; es geht so z. B. die 1, 5-Disäure in die 1, 6-Disäure über. *Armstrong* und *Wynne* erklärten dies durch eine Wanderung der SO_3H-Gruppe, so daß also eine intramolekulare Reaktion in Frage käme. *Erdmann*[1] zeigte dagegen am Beispiel der Naphthionsäure, daß diese Erscheinung durch die Vermittlung des entstehenden Wassers bewirkt wird, daß also eine Hydrolyse der Sulfosäure stattfindet nach dem Schema



Die intramolekulare Wanderung der SO_3H-Gruppe würde eine äußerst leichte Bindung derselben (und gerade dieser allein) voraussetzen, und *Erdmann* weist mit Recht darauf hin, daß selbst bei der Alkalischmelze die verschiedenen Disulfosäuren auch verschiedene Dioxynaphthaline liefern, folglich bei der Sulfurierung, die sicher keine so großen Anforderungen an die Festigkeit des Ringes stellt, noch weniger eine Wanderung der Gruppen eintreten kann.

Die Reaktionen, die bei der Sulfurierung des 1-Naphthylamins hintereinander auftreten, sind gegeben durch das Schema



und zwar verschwindet die 1, 4-Säure im Laufe der Reaktion fast vollständig, während die 1, 5-Säure ihrerseits weiter in die 1, 6-Säure übergeht. Neben diesen Säuren entsteht — wohl von Anfang an — auch eine größere Menge der 1, 4, 7-Disulfosäure (Dahlsche Säure, D. R. P. Nr. 41 957).

Untersucht man die Reaktionsmasse von Zeit zu Zeit, so ergibt sich, daß die bei 130° ursprünglich fast allein gebildete 1, 4-Säure im Verlaufe der Reaktion wieder abnimmt, also ist der Vorgang umkehrbar:

$$x\,NH_2C_{10}H_7 + y\,H_2SO_4 \longleftrightarrow x'\,NH_2C_{10}H_6 \cdot SO_3H + y'\,H_2O.$$

Erdmann konnte weiterhin zeigen, daß gerade die 1, 4-Disäure am leichtesten von allen hier gebildeten Säuren hydrolysiert wurde. Von jeder Säure wurde 1 g in einem Reagensrohr mit 10 cc eines Gemisches von 50 cc Wasser und

[1] l. c.

100 cc destillierter Schwefelsäure übergossen und dann alle Proben gleichzeitig in ein Paraffinbad gebracht, in dem sie auch mit Wasserdampf behandelt wurden. Ein Thermometer gab die Temperatur des Bades an.

Die 1, 4-Säure ging bei 180 bis 185° in Lösung; ist diese klar geworden, so ist die Säure schon zum größten Teil in $NH_2 \cdot C_{10}H_7$ und H_2SO_4 hydrolysiert, denn bei Verdünnung eines Tropfens dieser Lösung mit Wasser scheidet sich nur noch wenig Sulfosäure ab, während beim Übersättigen der Lösung mit Natronlauge nur Naphthylamin ausfällt, als leicht krystallisierendes Öl. Leitet man in die Lösung 1 bis 2 Minuten einen mäßigen Strom Wasserdampf, so ist die Hydrolyse in dieser Zeit schon bis auf eine unwägbare Menge der 1, 4-Säure beendet.

Die 1, 5-Säure, bei 80° in Lösung gehend, gibt selbst bei 200° erst Spuren von Naphthylamin. Ein Dampfstrom hydrolysiert sie jedoch bei 180 bis 190°, so daß nach 10 Minuten nur noch 0,25 g unveränderte Sulfosäure vorhanden ist.

Die 1, 6-Säure wie die 1, 4, 7-Disäure dagegen zeigten selbst beim Einleiten von Wasserdampf bei 180 bis 190° keine nachweisbare Menge von Naphthylamin.

Also wirkten die bei der Bildung von 1, 5-, 1, 6- und 1, 4, 7-Säure entstehenden Mengen Wasser fast ganz auf die 1, 4-Säure ein, so daß in obiger Gleichung y' einen solchen Wert erhält, daß das Gleichgewicht stark nach der Seite des Naphthylamins verschoben wird.

Zum Schluß möge hier noch ein Versuch von *Crafts*[1] angeführt werden, der die Hydrolyse von m-Xylolsulfosäure (1 : 3 : 4) quantitativ verfolgt. Nach *Crafts* ist die Neigung zur Hydrolyse größer bei einer Sulfosäure, die die SO_3H-Gruppe zwischen zwei Substituenten enthält, als bei einem Isomeren.

35 g der Sulfosäure wurden bei 100° in einem verschlossenen Röhrchen mit 50 proz. Schwefelsäure versetzt und in dem angegebenen Verhältnis mit größer werdenden Säuremengen hydrolysiert.

H_2SO_4 %	5	10	15	20	25	30	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Hydrolyse %	4	6	8,25	11,0	14	17	20,5	24,0	29,0	33,5	38,5	44,0	50,0	57,5	65,5	76,5	94,0

Man sieht, daß hier die Reaktion trotz des großen Säureüberschusses wegen der verhältnismäßig niedrigen Konzentration der Säure fast ganz umgekehrt wird. o- und p-Xylolsulfosäuren sind beständiger gegen verdünnte Säure[2].

Sulfurierung mit Schwefelsäure.

Die anhydridhaltige Schwefelsäure kommt meist als 30 bis 40- und 60 proz. in den Handel. Sie wird sogleich aus den Gefäßen verarbeitet, in denen sie versandt wird. Da die hochprozentigen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur fest sind (siehe Tabelle S. 123), so bewahrt man diese Kannen — schon einige Zeit vor Gebrauch — in mit Dampf geheizten besonderen Trockenkammern auf, wo die Säure schmilzt.

[1] Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1901, 1350.

[2] *Crafts:* Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 1892, 1110.

Zur Analyse von Säuren bis zu etwa 50% SO_3-Gehalt verwendet man die Kugelhahnpipette von *Lunge-Rey*[1], da die überaus hygroskopische Säure nicht mit Hilfe der gewöhnlichen Methoden untersucht werden kann.

Die Bestimmung der Säure geschieht immer maßanalytisch durch Titration mit Natronlauge.

Die Arbeitsweise mit der Kugelhahnpipette ist folgende: Der Apparat (Fig. 11), bestehend aus einem unteren, abnehmbaren Röhrchen und der eigentlichen Pipette wird auseinandergenommen und die Teile nebeneinander auf der Wagschale gewogen, nachdem man in den Unterteil etwa $^1/_2$ cc Wasser gebracht hatte. Dann gibt man etwas Säure in die Kugel zwischen den beiden Hähnen durch Saugen der Luft aus der Kugel bei geschlossenem unteren Hahn und darauffolgendem Öffnen desselben, während man die Pipettenspitze in die Säure taucht. Ist die Kugel zu $^1/_3$ bis $^1/_4$ gefüllt (entsprechend 0,5 bis 1 g Säure), so schließt man den Hahn und wischt die an der Pipette haftende Säuremenge mit Filtrierpapier ab. Nachdem das Unterteil aufgesetzt ist, wird der Apparat wieder gewogen und so die Menge der Säure bestimmt. Danach verdünnt man die Säure mit 100 cc Wasser in einem Becherglase durch aufeinanderfolgendes Öffnen des oberen und unteren Hahnes. Die in Pipette und Rohr bleibende Säure wird mit Wasser nachgespült. Die verdünnte Lösung wird sogleich mit Methylorange und $^1/_2$ n-NaOH titriert.

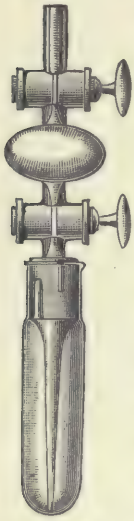


Fig. 11.

Treadwell[2] empfiehlt in Ermangelung einer Kugelhahnpipette dünnwandig geblasene Glaskugeln mit 2 kapillaren Röhren zu verwenden, die mit Hilfe von mit Quetschhähnen versehenen Gummischläuchen gefüllt werden wie bei der Kugelhahnpipette. Nach Füllung der Kugel (bis zu $^1/_3$ bei 1 cc Inhalt) schmilzt man die beiden Kapillaren zu und wägt. Zur Verdünnung bringt man dieses Röhrchen sodann in eine passende Flasche mit eingeriebenem Stopfen, die 100 cc Wasser enthält. Durch Schütteln wird das Röhrchen zertrümmert und die Säure so aufgelöst.

Festes Anhydrid kann man mit diesen Apparaten derart analysieren, daß man einige Stücke davon in ein trockenes Wägegläschen bringt und mit so viel konzentrierter Schwefelsäure von genau bekanntem SO_3-Gehalt versetzt, daß ein Oleum von passender Konzentration entsteht. Zur Beförderung der Lösung erwärmt man auf 30 bis 40° bei lose aufgesetztem Stöpsel und verfährt dann wie oben.

Der *Lunge-Rey*sche Apparat verlangt zu seiner Handhabung viel Übung und Geschicklichkeit; er hat auch mehrere Fehler: das große Gewicht der Pipette (40 g) im Vergleich zu dem abgewogenen Oleum (0,5 g); durch den Wassertropfen in der Schutzhülle können Wägefehler durch Verdunstung vorkommen; schließlich kondensieren sich die SO_3-Nebel, die in der Schutzhülle

[1] *Lunge:* Chem.-techn. Untersuchungsmethoden.
[2] *Treadwell:* Analyt. Chemie II, 406.

entstehen, nur unvollständig. Deshalb sind kompliziertere Apparate konstruiert worden, die genauere Resultate geben sollen[1]. Der Apparat von *Vernon*[2], der hier beschrieben werden soll, besteht aus 2 Teilen: 1. einem Verdünnungskolben *A* mit eingeschliffenem Stöpsel *a*, seitlichem Füllrohr *b* und darauf eingeschliffener Kapsel *b'*; 2. einem Scheidetrichter *B* mit Hahn und einer seitlichen Röhre *e*; diese verbindet den Teil des Scheidetrichters unterhalb des Hahnes *H* (Fig. 12 und 13) mit dem oberen Stöpsel *c*. Dieser Stöpsel ist ebenfalls eingeschliffen, hohl und mit einem Loch versehen, das die Verbindung des Scheidetrichters mit der seitlichen Röhre *e* gestattet.

Der Verdünnungskolben wird, rein und trocken, mit dem Stöpsel *a* und der Kapsel *b'* gewogen. Man entfernt nun die Kapsel *b'* und den Stöpsel *a*, schiebt einen festschließenden Gummischlauch in die Öffnung *d*, taucht das Füllrohr *b* in das zu analysierende Oleum und saugt 10 bis 15 g Oleum in den Kolben ein. Man benutzt den Gummischlauch so, daß beim Absaugen keine Dämpfe von SO_3 in den Mund kommen, was ohne Gummischlauch leicht

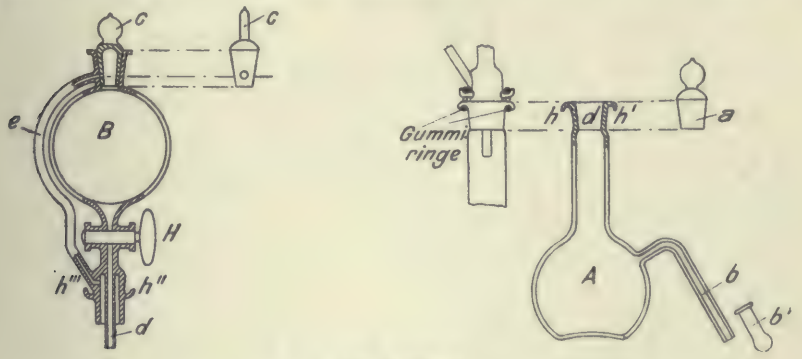


Fig. 12 und 13.

geschehen würde. Man kann bis 40 g Oleum hineinsaugen und verdünnen, dies hat aber keinen Zweck, da die Verdünnung nur länger dauert und die Genauigkeit nicht größer ist. Nach dem Einsaugen schließt man beide Öffnungen des Verdünnungskolbens, spült das Füllrohr *b* mit Wasser aus, trocknet und wägt. Differenz = Oleum. Der Scheidetrichter *B* wird nun mit destilliertem Wasser ungefähr bis zur Hälfte gefüllt. Jetzt öffnet man den Hahn *H*, bis die Röhre *d'* vollständig mit Wasser gefüllt ist, und schließt ihn dann wieder. Auf diese Weise wird das Wasser beim nachherigen Öffnen des Hahnes ruhig und gleichmäßig abtropfen. Nun bläst man durch den oberen Teil des Scheidetrichters, so daß kein Wasser in der seitlichen Röhre *e* bleibt; dann setzt man den oberen Stöpsel *c* so, daß keine Verbindung zwischen Scheidetrichter und der seitlichen Röhre *e* stattfindet. Der Verdünnungskolben wird in fließendem Wasser gut abgekühlt; dabei entsteht ein Minderdruck, so daß beim Wegnehmen des Stöpsels *a* keine SO_3-Dämpfe verloren gehen. Der

[1] Zeitschr. f. d. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1910, 167.
[2] Chem.-Ztg. 1910, 792.

Stöpsel *a* kommt dann in ein Becherglas voll destillierten Wassers. Der Scheidetrichter *B* wird sofort auf den Kolben *A* gesetzt und mittels Gummiringe durch die Haken *hh'*, *h''*, *h'''* festgehalten. Der Apparat wird jetzt schief gehalten, der Hahn *H* sorgfältig geöffnet, so daß ein Tropfen Wasser auf die Wandung des Kolbenhalses fließt, und danach sofort wieder geschlossen. Durch die explosionsartige Reaktion des Wassers mit dem Oleum wird Überdruck erzeugt. Nun kühlt man den Kolben *A* ab und probiert noch einen Tropfen Wasser hinein zu lassen. Ist der Überdruck im Kolben *A* zu groß, so daß kein Tropfen Wasser mehr hinein kann, so dreht man den oberen Stöpsel *c* so, daß für einen Augenblick eine Verbindung zwischen dem oberen und unteren Teile des Apparates stattfindet. Diese Operation wiederholt man, bis das Oleum ziemlich verdünnt ist, verbindet den Scheidetrichter *B* mit dem Kolben *A* durch Drehen des Stöpsels *c* und läßt während des Abkühlens das übrige Wasser in den Kolben *A* abtropfen und endlich fließen. Läßt man am Anfange der Verdünnung beim starken Oleum den Scheidetrichter mit dem Verdünnungskolben durch die seitliche Röhre *e* in Verbindung, so ist die Gefahr vorhanden, daß der Stöpsel *c* durch die explosionsartige Reaktion hinausgetrieben wird. Sind im Scheidetrichter *B* noch SO_3-Dämpfe vorhanden, so dreht man den ganzen Apparat um, läßt die Schwefelsäure vom Kolben *A* in den Scheidetrichter fließen und absorbiert die Dämpfe durch Schütteln. Der Scheidetrichter wird dann vom Verdünnungskolben weggenommen. In dem Füllrohr *b* und der Kapsel *b'* bleibt immer noch etwas unverdünntes Oleum. Um dieses Oleum zu verdünnen, macht man die Kapsel *b'* etwas lose, taucht das Füllrohr samt der Kapsel in das Wasser des Becherglases, wo sich der Stöpsel *a* befindet, und schiebt die Kapsel mit einem Glasstabe weg. Nun spült man den ganzen Apparat sowie das Becherglas, in welchem sich der Stöpsel *a* und die Kapsel *b'* befinden, auf übliche Weise ab und verdünnt auf 1 l. Von dieser Lösung titriert man 20 bis 30 cc mit $^1/_5$n-NaOH. Die Verdünnung dauert 5 bis 25 Minuten, je nach der Stärke und der Menge des Oleums. In dem eben beschriebenen Apparat kann man beliebige Säuren und Flüssigkeiten verdünnen.

Zur Berechnung sind folgende Formeln zu benutzen:

$$\text{Gesamt } SO_3\ \% = \frac{800{,}7 \cdot b \cdot f}{a \cdot G} = X$$

$$\text{Freies } SO_3\ \% = X\,\frac{80{,}07\,(100 - X)}{18{,}016}$$

in denen b = cc $^1/_5$n-NaOH, f = Faktor der Lauge, a = Gewicht des Oleums, G = cc Säure titriert, sind.

Zur Berechnung der Gewichtsmengen an Oleum und konzentrierter Säure bei Bereitung von Säuren beliebigen Prozentgehalts aus den Vorratssäuren von konstanten Gehalt bedient man sich der Tabelle von *Knietsch*[1] und *Gnehm* (siehe S. 122) und der Formel:

[1] Ber. d, Deutsch. Chem. Gesellsch. 1901, 4069.

$$X = 100 \frac{b - a}{a - c},$$

worin ist:

X die Menge konz. H_2SO_4, die zu 100 T. des Oleums gesetzt werden muß,
a die Menge des gesamten SO_3 (in 100 T.) in der darzustellenden Säure,
b die Menge des gesamten SO_3 (in 100 T.) des verwandten Oleums,
c den Prozentgehalt an SO_3 in konz. H_2SO_4.

Prats[1] hat eine Formel angegeben, die unabhängig von diesen Tabellen ist. Bezeichnet in diesen Formeln

a die Menge des herzustellenden Oleums mit
$h\%$ SO_3,
x die Menge des zu mischenden mit
$k\%$ SO_3,
y die Menge der gewöhnlichen H_2SO_4, die man dem Oleum zusetzen will, mit
$s\%$ H_2SO_4, so gilt

$$x = a \frac{9h + 40(100 - s)}{9k + 40(100 - s)}; \qquad y = a - x = 9a \frac{k - h}{9k + 40(100 - s)}.$$

Eine Vereinfachung erfahren diese Formeln, wenn man — wie meist — mit der konzentrierten Säure vom spez. Gewicht 1,840 verdünnt, die 95,6 proz. ist; denn es wird dann:

$$100 - s = 100 - 95{,}6 = 4{,}4.$$

Für die Praxis kann man dafür ohne großen Fehler 4,5 setzen, womit dann die Ausdrücke einfach werden:

$$x = a \frac{h + 20}{k + 20}; \qquad y = a \frac{k - h}{k + 20},$$

die beide schnell zu berechnen sind.

Die am häufigsten angewandte Art der Sulfurierung ist die mit anhydridhaltiger Säure, sie ist am wirksamsten, da das Schwefelsäureanhydrid — fast immer im Überschuß angewandt — dem hydrolytischen Einfluß des gebildeten Wassers am besten vorbeugt.

Nach den Eigenschaften des Reaktionsmittels richtet sich nun vor allem der Apparat, in dem die Reaktion vor sich gehen soll.

Gewöhnliches Gußeisen — das sonst allgemein Verwendung findet — läßt sich bei rauchender Säure nicht anwenden, da es bei den in Betracht kommenden hohen Temperaturen, die oft stundenlang erhalten werden, schnell angegriffen wird, derart, daß sich in den kleinen Hohlräumen des Gusses Gase ansammeln — Wasserstoff, Kohlensäure usw. — die leicht eine sprengende Wirkung ausüben und dadurch oft gefährliche Explosionen des ganzen Gefäßes herbeiführen. Schmiedeeisen wird von Oleum bis 27% SO_3-Gehalt auch stark angegriffen, während es bei höherem Gehalt wieder passiv wird.

Infolgedessen vereint man die Vorteile des Eisens — leichte Formbarkeit und großer Widerstand gegen mechanische Beanspruchung — mit dem Vorteil säurebeständiger Materialien, wie Blei, Nickel, Email, gewisse Eisen-

[1] Chem.-Ztg. 1910, 264.

legierungen, dadurch, daß man die Innenseite der aus Eisen gebildeten Kessel mit solchem Material schützt. Die säurebeständigen Materialien werden teils direkt auf das Eisen gebracht, wie Blei, Email usw., teils in Form von Einsätzen, mit Email und Nickel in den Kessel gesetzt. Die Einsätze sind praktischer, da man so den teuren Eisenkessel immer wieder benutzen kann, wenn der Einsatz verbraucht ist; Kessel mit festen Überzügen müssen dagegen ausrangiert werden.

Die Sulfurierungskessel müssen immer mit einem gut schließenden Deckel versehen sein, um Verluste an Säure durch Verdampfung oder Wasseranziehung auszuschließen und Unglücksfälle zu verhindern. Der Deckel — bei größerem Gewicht mittels Kran abnehmbar — besteht aus starkem Schmiedeeisen und trägt den größten Teil der Armatur sowie den Antrieb für das Rührwerk (wenn dies nicht horizontal oder schräg gelagert ist). Der Kesselrand wird mit Asbest oder Blei abgedichtet wenn nötig, sonst einfach aufgesetzt. Ein- und Ablaßhähne für Dampf, Druckluft, Vakuum und Masse, wie Stutzen für Thermometerrohr, Kühler, Heber, Hand- oder Mannloch befinden sich nach Bedarf an den Apparaten und werden je nach Erfordernis und Raumverhältnissen angeordnet.

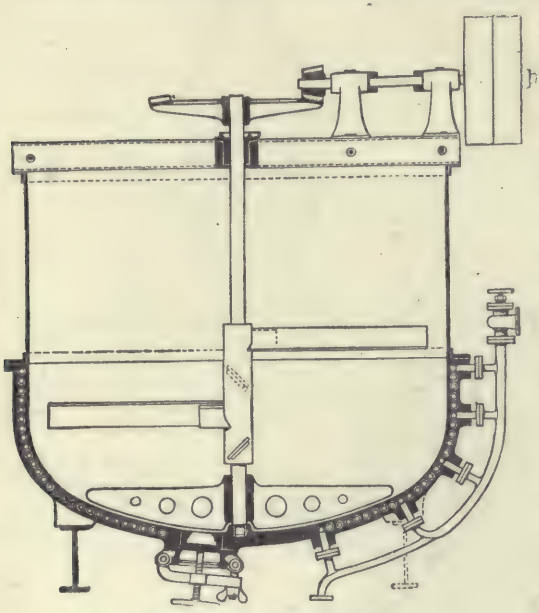


Fig. 14. Rührwerkapparat.

Die Heizung kann geschehen durch direktes Feuer oder Ölbad, wobei der Kessel fest eingemauert ist in einen Ofen, oder wirtschaftlicher durch Wasser, Dampf (Hoch- und Niederdruck) und hochüberhitztes Druckwasser. Letzteres ist vor allem bei hohen Temperaturen wirtschaftlich. Bei den freistehenden Kesseln — wie sie für die letztgenannten Heizungsarten gebaut werden — ist der Kessel gegen Wärmeabgabe zu isolieren.

Die Art der Heizung mit hochüberhitztem Druckwasser läßt sich an der Fig. 14 (*Opitz & Kloz, G. m. b. H.*, Leipzig) leicht erkennen. Die Heizrohre sind direkt mit dem Ganzen gegossen. Die Heizung mit hochgespanntem Dampf (8 Atm.) läßt sich aus Fig. 14 ersehen. Hier umgibt ein schmiedeeiserner Mantel (Kesselblech) den inneren, säurebeständigen Kessel; im so gebildeten Zwischenraum zirkuliert der Heizdampf. Bei diesen Kesseln ist die Wärmeausnützung noch besser als bei den Röhrenkesseln.

Bei manchen Reaktionen — oft z. B. bei Herstellung von Sulfaten aus

Aminen — muß man umgekehrt die Reaktionsmasse kühlen, um eine unerwünschte Sulfurierung des Körpers hintanzuhalten. Dazu stellt man emaillierte Kessel mit Rührwerk in ein Kühlfaß mit Wasserzu- und -abfluß. Ein solches Kühlgefäß[1] ist in Fig. 15 gegeben. Der säurebeständige emaillierte Kessel *A* sitzt in einem Holzbottich *B*.

Er ist mit einem einfachen Rührer *C* versehen und durch den Deckel *D* verschlossen. *B* dient als Kühlgefäß für *A* und wird deshalb an die Wasserleitung angeschlossen. *D* trägt ein Handloch und Ein- und Ausdrückvorrichtung. Wenn *A* mit Oleum beschickt ist, wird der Rührer und der Kühler in Tätigkeit gesetzt und aus dem Gefäß

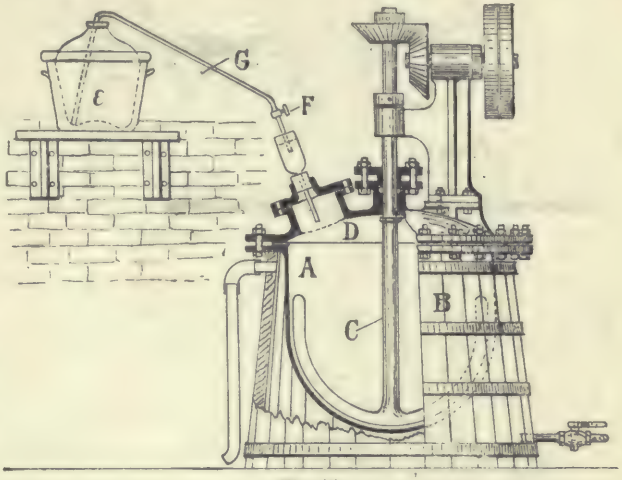


Fig. 15.

E mittels des Regulierungshahnes *F* versehenen Hebers *G* die zu verarbeitende Substanz so langsam einlaufen gelassen, daß keine Erwärmung eintritt. Ist die Zugabe beendet, so kann man, nach vollzogener Reaktion, durch die Ausdrückvorrichtung *H*, bestehend aus dem luftdicht eingeführten Heber in *A*, durch Druckluft (aus *I*) den Kesselinhalt in das Transportgefäß *K* drücken. Natürlich kann man die Masse auch mit Kasserolen durch die Hand ausschöpfen.

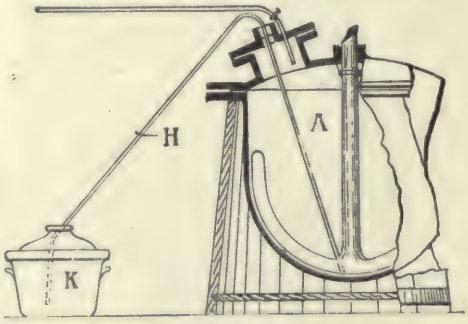


Fig. 16.

Die Rührwerke für die eigentliche Sulfurierung besitzen meist eine wirksamere Vorrichtung als sie der einflügelige Rührer der Fig. 16 zeigt. Liegende (d. h. horizontal gelagerte) Rührwerke werden weniger verwandt als stehende, da bei letzteren keine so häufige Reparatur der Stopfbüchsen, die bei horizontaler Lagerung stark von der sauren Masse angegriffen werden, vorzunehmen ist. Hinzu kommt noch, daß vertikale Rührwerke — bei etwa demselben Wirkungsgrad — weniger Antriebskraft bedürfen, also in doppelter Hinsicht ökonomischer sind. Schrägstehende Rührwerke werden, trotz guter Wirkung, kaum genommen.

Ein liegender Kessel ist durch Fig. 17 gegeben (*Opitz & Kloz, G. m. b. H.*, Leipzig); er wird durch Heizröhren mit hochüberhitztem Druckwasser ge-

[1] Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1906, 553.

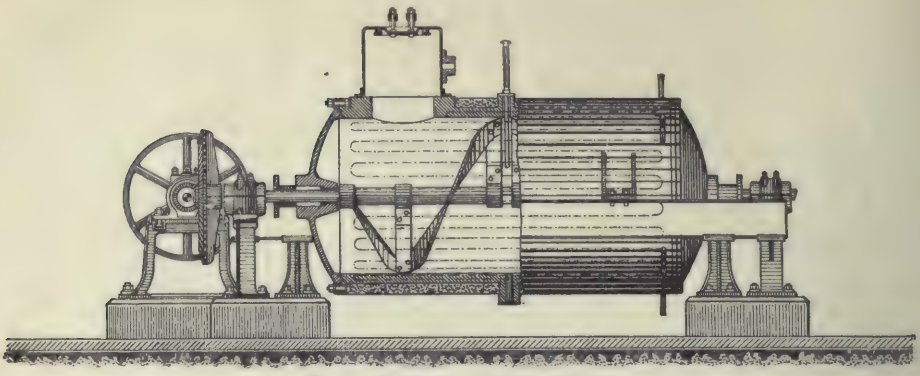


Fig. 17. Liegender Schmelzapparat.

heizt, die hier sehr vorteilhaft anzuwenden sind. Der Antrieb der Rührflügel oder -stangen geschieht entweder durch eine besondere kleine Dampfmaschine, die neben dem Kessel aufgestellt ist, oder durch Transmission (siehe Fig. 18). Bei kleineren Apparaten wird auch durch Hand gerührt.

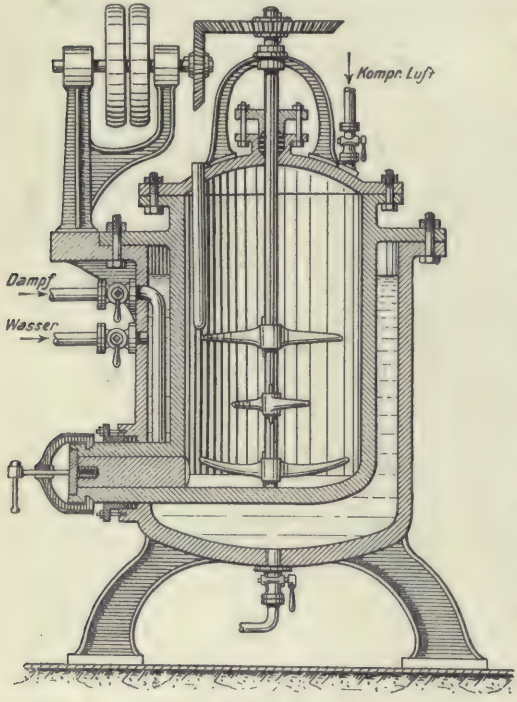


Fig. 18.

Der nebenstehende Apparat ist als Autoklav ausgebildet. Er zeigt die am häufigsten gebrauchte Form der Rührflügel: schraubenförmig gedrehte, schmale Schaufeln, die gegeneinander unter einem Winkel versetzt sind. Ein Stangenrührwerk zeigt die folgende Fig. 19. Die oben befestigten Stangen sind entweder fest oder werden durch einen besonderen Mechanismus in entgegengesetzter Weise wie die unteren getrieben. Ein solches Rührwerk bewirkt eine sehr vollkommene Mischung in der Horizontalen; in der Vertikalen wirken Flügel besser.

Die Rührwerke müssen ziemlich stark gebaut werden, da das Oleum sehr viskos ist und der zu sulfurierende Körper diese Viscosität meist noch erhöht. Der Wirkungsbereich eines Rührwerkes erstreckt sich nicht weit über den höchsten Flügel, man muß also, um den Kesselraum möglichst auszunutzen, den letzten Flügel so hoch wie möglich anbringen (andererseits ist es nicht vorteilhaft, den Kessel höher

als bis etwas über den letzten Flügel zu beschicken). Um Beschädigungen des Rührwerkes zu vermeiden, muß der zu sulfurierende feste Körper äußerst fein gepulvert werden; hierdurch wird auch die Klumpenbildung verhindert. Soweit das Rührwerk sich im Kesselinnern befindet, ist es mit Blei überzogen. Kompliziertere Rührwerke, wie etwa Planetenrührer, empfehlen sich wegen des Arbeitens mit Schwefelsäure nicht beim Sulfurieren.

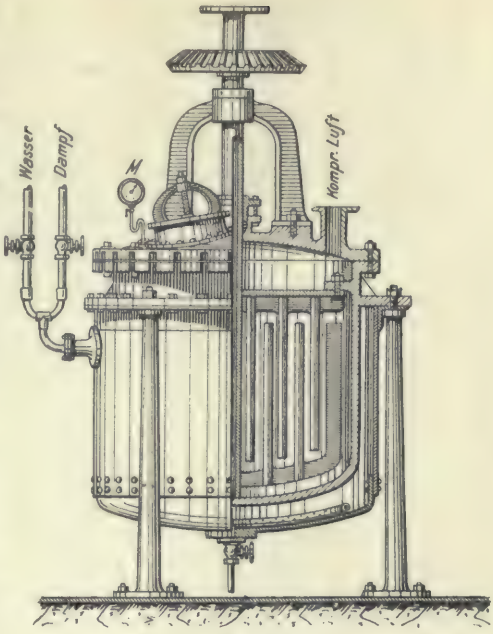


Fig. 19.

Das Thermometerrohr setzt man so tief ein, daß es fast den höchsten Rührflügel berührt. Es wird außen emailliert. Den Stutzen für Zuführung der komprimierten Luft bringt man auf dem Deckel des Apparates an. Auch ein etwaiger Kühler, meist ein durch Wasser gekühltes Bleirohr, findet auf ihm seinen Platz. Bei dem Apparat (Fig. 20), der speziell zur Herstellung von Sulfosäuren des Anilinblaus dient, bemerkt man auf dem Deckel noch ein Abzugsrohr (aus Holz) für Reaktionsgase. Die Abflußöffnung für die sulfurierte Masse wird am besten an die tiefste Stelle des Kessels gelegt, um so die Masse vollständig herausdrücken zu können (siehe Fig. 21). Nicht so praktisch ist die Ausführung der Fig. 20, wo diese Öffnung nicht an der tiefsten Stelle liegt, denn die Druckluft wird hier nicht mehr arbeiten, wenn sie den oberen Rand der Öffnung erreicht hat. Ebenso ist der auf letzteren Figuren gezeichnete Keilverschluß weniger praktisch als ein Hahnrohr.

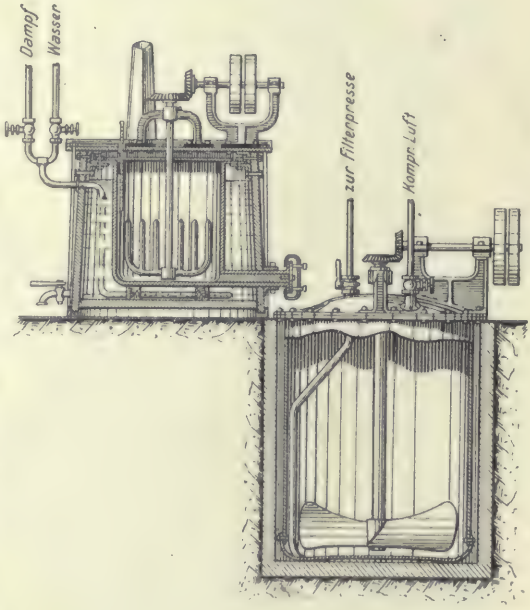


Fig. 20.

Eine andere Form (D. R. P. Nr. 157064) zeigt Fig. 21 mit

Angabe der hauptsächlichen Maße. Der Kessel selbst hat einen Inhalt von ungefähr 1000 l. Wird der Antrieb des Rührwerks auf dem Deckel selbst montiert, so ist dieser entsprechend stärker und kann nicht mehr so leicht abgehoben werden. Deshalb versieht man ihn mit einem Hand- oder Mannloch, um schnell ans Kesselinnere gelangen zu können. Die neueren Kessel werden meist auf Säulen gesetzt und sind so leicht von allen Seiten zugänglich (siehe Fig. 19); seltener werden sie wie auf Fig. 21 in den Boden versenkt.

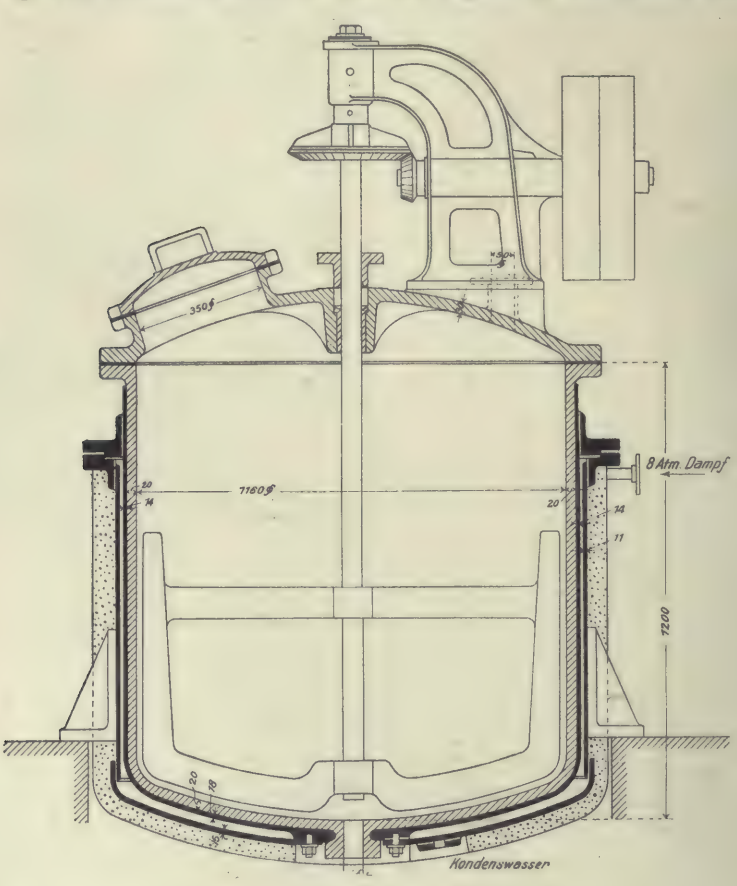


Fig. 21.

Bei Kippkesseln führt man Heizungs- und Luftrohr durch die Zapfen. Das Manometer wird durch eine genügend lange Bleiverbindung, die gewissermaßen als Kühler wirkt, gegen die Einwirkung schädlicher Dämpfe geschützt.

Hat man einen festen Körper zu sulfurieren, so trägt man diesen immer — in möglichst fein verteiltem Zustande — in die schon im Kessel befindliche Säure ein, um von vornherein eine gute Verteilung zu bewirken. Bei Flüssigkeiten kann man auch umgekehrt die Säure nachfließen lassen. Beide Male sorgt man für gutes Rühren, eventuell auch für Kühlung, da die Säure meist

in großem Überschuß angewandt wird. Wenn die aromatischen Körper auch weniger empfindlich sind gegen Schwefelsäure, so kann doch auch bei ihnen Verkohlung eintreten, wodurch die ganze Operation verloren gehen könnte.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen wenden wir uns dem speziellen Teil zu, um später wieder auf die technische Seite der Sulfurierung zurückzukommen.

Die äußeren Reaktionsbedingungen: Konzentration der Säure, Temperatur, Reaktionsdauer (und in gewissem Sinne auch Druck) ergänzen sich bei der Sulfurierung im weitesten Umfange, so daß man — annähernd — sagen kann, das Produkt dieser Größen ist für jede Sulfurierung konstant. Allgemein gilt, daß man eine um so höhere Konzentration anwenden darf, je komplizierter der Kern des zu sulfurierenden Körpers ist, d. h. also: bei der Sulfurierung von Benzol (und seiner Derivate) wird man die niedrigste Konzentration, beim Naphthalin (und Derivaten) eine mittlere und beim Anthracen (und Derivaten) die höchste anwenden können. So erhält man bekanntlich aus Anthrachinon mit 45proz. Oleum bei 160° etwa 50% Monosulfosäure, 25% Disulfosäure (der Rest bleibt unangegriffen). Geht man beim Anthrachinon (und Derivaten) noch höher, auf etwa 80% SO_3-Gehalt, so erweist es sich auch dann noch beständig, wenn man mit der Temperatur nicht über 50° geht. Zur Darstellung der Benzolsulfosäure verwendet man dagegen eine nur wenige Prozente Anhydrid enthaltende Säure.

Diese „Beständigkeit" gegen die Schwefelsäure darf aber nicht aufgefaßt werden als eine „Widerstandsfähigkeit" gegen die Einführung von Sulfogruppen überhaupt. Denn behandelt man Anthracen mit der doppelten Menge einer Säure von nur 53° Bé = 62% H_2SO_4 — eine Konzentration, die sonst nie zur Sulfurierung führt — bei 120 bis 135°, so erhält man 50 bis 60% einer Monosulfosäure, neben isomeren Disulfosäuren. Beim Benzol würde eine Sulfurierung unter diesen Bedingungen zu ganz ungenügenden Ergebnissen führen. So vereinzelt diese Erscheinung auch ist, so wichtig ist sie doch für die Praxis geworden.

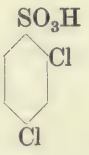
Behandelt man Benzol mit schwach rauchender Säure im Verhältnis 2 : 3, so wird es bei gelindem Erwärmen gelöst und es entsteht die Benzolmonosulfosäure. Sie wird durch die Alkalischmelze in Phenol verwandelt. Sulfuriert man das Benzol energischer, so entstehen daraus Disulfosäuren. Erwärmt man Benzol mit der vierfachen Menge einer Säure von 5 bis 10% Anhydridgehalt zuerst auf 100° bis alles Benzol in Reaktion getreten ist — wovon man sich durch eine Löslichkeitsprobe in verdünntem Alkali überzeugt — sodann etwa 2 Stunden auf 250°, so entsteht vorwiegend die m-Disulfosäure neben etwas p-Säure. Beim Schmelzen mit Alkali gehen sie beide — über die m-Phenolsulfosäure — in Resorcin über.

Die bei stärkerer Sulfurierung entstehenden Trisulfosäuren des Benzols werden technisch nicht angewandt. (S. auch S. 96.)

Von den drei Toluolsulfosäuren sind nur die o- und p-Säure von technischer Wichtigkeit. Die erstere wird zur Darstellung von Saccharin, die zweite zur Darstellung von Kresol verwandt. Sie entstehen — neben wenig

m-Säure — stets gleichzeitig beim Sulfurieren des Toluols. Den günstigsten Prozentsatz an p-Säure, 60 bis 65%, erhält man folgendermaßen: Zu 400 k Schwefelsäure von 66° Bé läßt man langsam und unter gutem Rühren einerseits 184 k Toluol, andererseits 240 k Oleum von 25% Anhydridgehalt fließen, indem man durch Abkühlen die Temperatur auf 14 bis 16° hält. Nachdem das Toluol verschwunden ist, fügt man langsam 140 k Wasser oder Eis zu, wobei die Temperatur 20° nicht übersteigen soll. Die nicht leicht zu bewerkstelligende Trennung der Isomeren wird später besprochen (S. 80).

Zu der m-Dichlorbenzolsulfosäure[1] gelangt man, indem man 1500 T. m-Dichlorbenzol zu 4150 T. Oleum von 23% SO_3 unter Rühren einlaufen läßt, wobei die Temperatur auf etwa 70° steigt. Hierauf erwärmt man im kochenden Wasserbad 2 Stunden bzw. so lange, bis sich eine Probe in Wasser klar löst. Diese Säure findet Anwendung zur Herstellung substantiver Azofarbstoffe der Klasse des Dehydrothiotoluidins und des Primulins. Ihre Konstitution ist wahrscheinlich:



Wichtig für die Technik ist die m-Nitrobenzolsulfosäure, von der etwa 90% entstehen, wenn 1 T. Nitrobenzol mit 4 T. rauchender Säure (20% SO_3) bei 80° sulfuriert wird. Die daraus gewonnene Amidosäure, Metanilsäure, dient zur Herstellung von Azofarbstoffen, ebenso wie die p-Säure, Sulfanilsäure genannt. Die ihr entsprechende p-Nitrobenzolsulfosäure erhält man durch Eintragen von 1 T. p-Nitrobenzol in 3 T. rauchende Säure (23% SO_3) bei 25 bis 30°.

Von Derivaten des Anilins (dessen Sulfosäuren selbst auf anderem Wege erhalten werden) seien hier die Sulfosäuren des Methylbenzyl-, Äthylbenzyl- und Dibenzylanilins erwähnt. Zu der Äthylbenzylanilindisulfosäure gelangt man, wenn man 10 k Äthylbenzylanilin unter guter äußerer Kühlung in 20 k Säure von 20% SO_3 einträgt, nach vollzogener Lösung noch 25 k Säure von 80% SO_3 zusetzt und dann so lange auf 60° erwärmt, bis sich die Disulfosäure gebildet hat. Man erkennt dies daran, daß eine Probe, mit Soda teilweise neutralisiert, sich durch Natriumsulfat nicht mehr aussalzen läßt. Dibenzylanilintrisulfosäure erhält man so, daß man 10 k Dibenzylanilin mit 40 k Säure von 39% SO_3 25 Stunden lang auf 80 bis 85° erhitzt. Bei all diesen Sulfosäuren tritt die eine Sulfogruppe in den Phenylkern in m-Stellung zur Amidogruppe. Diese Sulfosäuren finden Anwendung zur Darstellung von Triphenylmethanderivaten, Säuregrün und anderen Farbstoffen.

Eine m-Phenylendiamindisulfosäure (von der Konstitution $NH_2 : NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6$) erhält man beim Eintragen von 1 Teil des salzsauren Salzes der Base in 5 Teile Säure von 40% SO_3 unter Kühlung und nach-

folgendem Erhitzen zuerst auf 100° und dann auf 120° während etwa 8 Stunden. Man kann hier auch Säure anderer Konzentration nehmen, jedoch müssen auf 1 Mol der Base mindestens 2 Mol freies SO_3 kommen. Die Temperatur kann — entsprechend der Konzentration — zwischen 70 und 130° liegen. Bei Anwendung einer Säure von z. B. 10% SO_3 ist auf 120 bis 130° zu erhitzen, bei 50% auf 110 bis 115°, bei 70° genügt 70 bis 80°. Das Ende der Reaktion ist daran zu erkennen, daß eine mit der Diazoverbindung des Primulins in alkalischer Lösung kombinierte Probe des Sulfurierungsgemisches Baumwolle orangegelb färbt, während eine Beimengung von unveränderter Base oder ihrer Sulfosäure sich durch eine nach Braun neigende Färbung zu erkennen gibt. Mit dieser Säure wird Baumwollorange hergestellt.

Aus p-Phenylendiamin entsteht eine Säure von der Konstitution $NH_2 : NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1 : 4 : 3 : 5$, wenn 21 k des schwefelsauren Salzes der Base in 80 k Säure von 25% SO_3 eingetragen werden, und die Schmelze so lange auf 140° erwärmt wird, bis eine in Wasser gelöste und alkalisch gemachte Probe an Äther kein p-Phenylendiamin mehr abgibt.

Zur Trennung des technischen Gemisches von m- und p-Kresol (60% m- und 40% p-Verbindung) führt man beide in ihre Sulfosäuren über durch Behandlung des Gemisches mit der dreifachen Menge einer Säure von 20% SO_3. Die beiden Sulfosäuren entstehen so unter großer Wärmeentwicklung von selbst und werden nun durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf zwischen 120 bis 130° getrennt, da bei dieser Temperatur die m-Sulfosäure hydrolytisch gespalten wird und m-Kresol überdestilliert. Die zurückbleibende p-Säure wird dann bei 140 bis 160° ebenso behandelt und in p-Kresol übergeführt.

Benzaldehyd liefert beim direkten Sulfurieren die m-Säure, während die wichtigen o- und p-Säuren nur indirekt zu erhalten sind. Aus Toluol erhält man so indirekt eine 1, 2, 4-Benzaldehyddisulfosäure, indem man Toluol in die Disulfosäure überführt und diese weiter durch Braunstein in anhydridhaltiger Lösung oxydiert. Ebenso kommt man zur Benzaldehyd-p-sulfosäure durch Oxydation von p-Toluolsulfosäure, von der entsprechenden o-Säure zur o-Benzaldehydsulfosäure.

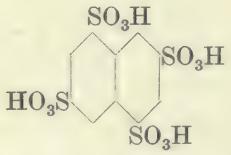
Auch m-Oxybenzaldehyd läßt sich nicht in eine Sulfosäure überführen, da er durch Schwefelsäure stark angegriffen wird. Führt man den Aldehyd aber in seine Benzylidenverbindung über, schützt man also die Aldehydgruppe, so gelingt es leicht, eine Sulfurierung vorzunehmen, bei der je nach den Bedingungen ein oder zwei Sulfogruppen in den Kern der zur Kondensation verwandten Base, doch nur eine Sulfogruppe in den Kern des Aldehyds, und zwar in p-Stellung zur Hydroxylgruppe, eintritt. Spaltet man dann diese Kondensationsprodukte nach der Sulfurierung wieder, so erhält man den m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd neben Mono- oder Disulfosäure des angewandten primären Amins. Trägt man demnach 5 k scharf getrocknetes und fein gepulvertes m-Oxybenzylidenanilin (in üblicher Weise durch Erhitzen aus den Komponenten dargestellt) unter Kühlung und gutem Rühren in 30 k Säure von 65% SO_3 ein und erhitzt so lange auf 40 bis 50°, bis eine auf Eis gegossene

Probe durch Ausziehen mit Äther kein m-Oxybenzaldehyd mehr erkennen läßt, so erhält man nach der Spaltung den m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd neben Sulfanilsäure und Disulfanilsäure. m-Toluylaldehyd gibt durch direkte Sulfurierung leicht eine Sulfosäure, ebenso wie m-Benzaldehyd. Die Sulfogruppe steht hier in o-Stellung zur Aldehydgruppe. Zu ihrer Darstellung läßt man 1 k m-Toluylaldehyd langsam in 10 k rauchender Säure von 60% SO_3 fließen, die man vorher auf 0° abgekühlt hat und deren Temperatur während der Reaktion nicht über 5° steigen darf. Diese Sulfosäure wird, ähnlich wie die o-Benzaldehydsulfosäure, zur Herstellung von Farbstoffen verwandt, die blaugrün und alkaliecht sind.

Aus diesen Beispielen erkennt man, welche Schwierigkeit es macht, Körper, die eine Aldehydgruppe enthalten, zu sulfurieren. Auffallend ist es, daß sich der p-Dimethylamidobenzaldehyd glatt und ohne Nebenreaktion sulfurieren läßt. Diese Sulfurierung geht sogar unter ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen vor sich, denn es wird 1 Teil des Aldehyds mit 5 Teilen Säure von 30 % SO_3 auf 170° erhitzt, oder mit dem gleichen Erfolg mit 6 Teilen Säure von 43% SO_3 auf 100°. Es ergibt sich hieraus, daß sich nicht immer etwas voraussagen läßt über die Sulfurierbarkeit eines Körpers.

Von den zahlreichen mit rauchender Säure dargestellten Sulfosäuren des Naphthalins und seiner Derivate seien hier nur einige erwähnt. Die Monosulfosäuren des Naphthalins werden meist, da sie leicht entstehen, mit konzentrierter Säure dargestellt (siehe S. 71).

Ferner kommt man zu der 1, 6-Naphthalindisulfosäure, wenn β-Naphthalinsulfosäure (oder ihr Natriumsalz) mit 2 Teilen Säure von 25% SO_3 bei 150° behandelt wird. Durch stärkeres Sulfurieren gelangt man zu Trisulfosäuren: Die 2, 5, 7-Trisulfosäure entsteht beim Sulfurieren von 1 Teil Naphthalin mit 8 Teilen einer Säure von 24% SO_3 bei 180°, oder mit 6 Teilen von 40% bei 80°. Zur Tetrasäure endlich gelangt man folgendermaßen: 100 k 2, 7-naphthalindisulfosaures Calcium (bei 200° getrocknet) werden mit 300 k rauchender Säure von 25% SO_3 zuerst 4 Stunden auf 90° erhitzt, wobei sich Trisulfosäure bildet, sodann wird der Sulfurierungskessel, um einem Verluste von Anhydrid vorzubeugen, verschlossen, die Temperatur auf 250° gesteigert und hier 6 Stunden gehalten. Nach dem Erkalten ist die Masse vollständig mit derben Krystallen durchsetzt. Die Säure hat die Konstitution:



Die Nitronaphthalinsulfosäuren werden bequemer durch Nitrieren der Sulfosäuren gewonnen oder durch später beschriebene Methoden (siehe S. 88) mittels Sulfiten, als wie durch Sulfurierung von Nitrokörpern. Ebenso stellt man viele Amidoderivate durch Reduktion der entsprechenden Nitrosulfosäuren dar, z. B. die 1, 6-Naphthylaminsulfosäure aus 1, 6-Nitro-

naphthalinsulfosäure. Eine Naphthylamin-4, 7-disulfosäure entsteht, wenn 100 k feingemahlene und gesiebte Naphthionsäure langsam in 350 k Säure von 25% SO_3 eingetragen werden. Temperaturen über 30° müssen hierbei vermieden werden, denn es genügt schon eine halbstündige Erwärmung auf 75°, damit größere Mengen einer Trisulfosäure entstehen. Die Reaktion ist nach zwei- bis dreitägigem Stehen beendet und es finden sich dann in dem Gemisch 70% der obigen Säure neben etwa 30% der isomeren 1, 4, 6-Säure. Die Oxyderivate werden fast ausschließlich durch die Alkalischmelze der Sulfosäuren erhalten. Eine Übersicht der Naphthalinsulfosäuren ist in *Friedländer*, Teerfarbenfabrikation, IV, 623 gegeben.

Die für das Alizarin wichtige Monosulfosäure des Anthracens wird dargestellt durch Erhitzen des gereinigten Anthracens mit Säure von 45% SO_3 auf 160° im Verhältnis 1 : 1, wobei 50% der Säure entstehen, neben 25% Disulfosäure (25% Anthracen bleiben unangegriffen). Sulfuriert man unter den gleichen Bedingungen mit 2 Teilen Säure, so entstehen mehr (α- und β-) Disulfosäuren.

Vom Anthrachinon seien hier die Di- und Trisulfosäure erwähnt. Erhitzt man 50 Teile anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium mit 100 Teilen Säure von 40% SO_3 längere Zeit auf 160 bis 180°, so entsteht die wichtige 1, 7-Disulfosäure neben etwas 1, 6-Disulfosäure und Trisulfosäure.

Behandelt man Alizarinbordeaux (Tetraoxyanthrachinon) mit der vierfachen Menge Säure von 40% SO_3 bei 100 bis 120° bis zur Wasserlöslichkeit, so entstehen Sulfosäuren desselben, die wasserlösliche Wollfarbstoffe sind.

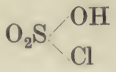
Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß die anhydridhaltige Säure — unter gewissen Bedingungen, nämlich hoher Säurekonzentration bei niederer Temperatur — eine hydroxylierende Wirkung zeigt und keine Sulfogruppen mehr einführt in den Anthracenkern. Behandelt man Alizarin in dieser Weise mit einer Säure von 80% bei etwa 40°, so werden zwei Hydroxylgruppen eingeführt. Man formuliert diese Reaktion folgendermaßen:

$$C_{14}H_6O_2(OH)_2 \longrightarrow C_{14}H_4O_2(OH)_2\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!SO_2$$

$$\longrightarrow C_{14}H_4O_2\,(OH)_2\!<\!\begin{matrix}OSO_3H\\OH\end{matrix} \longrightarrow C_{14}H_4O_2(OH)_2(OH)_2\,.$$

Es entstehen also intermediär Schwefelsäureäther. Es können auch noch mehr Hydroxylgruppen auf diesem Wege in den Kern treten und man kommt so z. B. beim Alizarin bis zu einem Hexaoxyanthrachinon, wenn man dasselbe mit dem 20fachen Überschuß einer 80proz. Säure bei 50° erwärmt. Diese Art der Reaktion zeigen allgemein Oxyanthrachinone, auch einige Anthracenderivate selbst. Die hydroxylierten Farbstoffe, die hierbei entstehen, werden „Bordeaux" genannt.

Ein Sulfurierungsmittel, das nicht so energisch wirkt, wie die rauchende Säure, aber immer noch stärker ist als konzentrierte oder verdünnte Säure, ist das Chlorhydrin der Schwefelsäure $SO_3 \cdot HCl$:



in welchem also eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist. Es wird dargestellt aus Schwefelsäureanhydrid und getrockneter Salzsäure durch einfache Addition, oder durch Umsetzung von Kochsalz mit rauchender Säure, wobei es mit Schwefelsäure verdünnt wird. Es kann in denselben Apparaten angewandt werden, wie die Schwefelsäure selbst, nur muß man für Ableitung des während der Reaktion entstehenden Salzsäuregases Sorge tragen. Es hat rein ein spez. Gewicht von 1,716 und siedet bei 152°. Das Chlorhydrin wird entweder für sich allein genommen, oder in Lösung mit Schwefelsäure selbst. Das Ende der Reaktion kann man meist daran erkennen, daß die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, das Chlorhydrin also verbraucht ist.

Es ist in seinen Wirkungen nicht so zuverlässig wie die Schwefelsäure, was sich leicht durch die Anwesenheit des Chlors erklärt.

So erhält man z. B. beim Behandeln von Nitrobenzol mit 1 Mol. Chlorhydrin die erwartete Sulfosäure:

$$C_6H_5NO_2 + SO_3HCl \rightarrow C_6H_4(NO_2)SO_3H + HCl,$$

behandelt man aber Nitrobenzol mit 2 Mol.:

$$C_6H_5NO_2 + 2\,SO_3HCl \rightarrow C_6H_4(NO_2)SO_3Cl + HCl + H_2SO_4,$$

so entsteht fast nur das Sulfochlorid (neben wenig Sulfosäure). Man kann hier also in vielen Fällen die Mengenverhältnisse nicht mehr so frei wählen wie bei der Schwefelsäure selbst. Auch bei Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, überträgt das Chlorhydrin gleich den Rest SO_3Cl, so daß Sulfochloride an Stelle der freien Säuren entstehen. Läßt man in 400 k auf 0° abgekühltes Chlorhydrin unter beständigem Rühren langsam 100 k Toluol einfließen, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen darf, und läßt dann 12 Stunden unter Rühren stehen, so bildet sich ein Gemisch von isomeren Toluolsulfochloriden nach der Gleichung:

$$[H_2O + SO_3HCl \longrightarrow HCl + H_2SO_4]$$

in theoretischer Ausbeute, das etwa 40% der p-Verbindung enthält. Dieses für die Saccharinindustrie wichtige Resultat wird vor allem dadurch erreicht, daß man eine so große Menge von Chlorhydrin anwendet. Dadurch und durch die niedrige Temperatur wird nämlich vermieden, daß die bei der direkten Bildung von Sulfochloriden nach der obigen Gleichung entstehende Schwefelsäure sulfurierend auf das Toluol einwirkt, da die kleine Menge Säure immer in einem so großen Überschuß Chlorhydrin gelöst ist.

Hier ist auch noch zu erwähnen, daß das Chlorhydrin eine rein anhydrisierende Wirkung wie Schwefelsäure haben kann, wovon man Gebrauch macht zur Darstellung von Saccharin aus o-Sulfamidobenzoesäure, das mit Chlorhydrin nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}(SO_3)NH_2\\COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}SO_3\\CO\end{matrix}NH + H_2O\,,$$

Saccharin gibt, bei etwa 40°.

Behandelt man 250 k ganz trockenes Magnesiumsalz der o-Toluolsulfosäure mit Chlorhydrin in großem Überschuß (1250 k) bei 15 bis 18°, so tritt keine Sulfurierung ein, sondern es wird das Magnesium durch Chlor ersetzt:

$$(CH_3C_6H_4 \cdot SO_3)_2Mg + 2\,SO_3HCl \rightarrow 2\,CH_3C_6H_4SO_3Cl\,,$$

also wirkt das Chlorhydrin auch hier wieder anders wie die Schwefelsäure.

Gute Resultate gibt das Chlorhydrin aber meist bei der Sulfurierung fertiger Farbstoffe, für welchen Zweck es auch zuerst von *E. Jacobsen* vorgeschlagen wurde. So erhält man aus dem Leukoderivat des Gallaminblaus (aus Gallaminsäure und salzsaurem Nitrosodimethylanilin) am besten mittels Chlorhydrin eine Sulfosäure, wogegen Sulfurierung mit Säure nicht zum gleichen Erfolge führt.

Günstig wirkt auch ein Zusatz von Chlorhydrin bei der Sulfurierung von der mit β-Naphthol gekuppelten 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure. Wurde dieser Farbstoff mit Säure allein sulfuriert, so blieb ein Teil desselben immer unangegriffen, auch bei 70°. Sulfurierte man ihn aber in einem Gemisch von Schwefelsäuremonohydrat (80 k auf 40 k Farbstoff) und 30 k Chlorhydrin, so entstand bei 20 bis 25° glatt die gewünschte leichtlösliche Sulfosäure. Das Chlorhydrin bewährt sich also am besten bei komplizierteren Verbindungen.

Die konzentrierte Säure wird angewandt bei Körpern, die weniger widerstandsfähig sind.

Toluol gibt mit gewöhnlicher konzentrierter Säure bei Temperaturen nicht über 100° ein Gemisch von Sulfosäuren, in dem 40 bis 50% o-Sulfosäure sind, die zur Saccharinfabrikation verwandt werden. Nimmt man erwärmte rauchende Säure, so sind die Ausbeuten an o-Säure ungenügend, was in diesem Zusammenhang von Wichtigkeit war.

p-Phenolsulfosäure erhält man in guter Ausbeute (95%), wenn gleiche Teile Phenol und Säure von 66° Bé 8 bis 10 Stunden auf etwa 105° erhitzt werden, dann nach Zusatz einer zweiten Säuremenge (5% von der ersten) im Vakuum die Temperatur auf 110° erhöht wird und hier 5 bis 6 Stunden bleibt, während das gebildete Wasser abdestilliert.

Die m-Amidophenolsulfosäure IV ($NH_2 : OH : CO_3H = 1 : 3 : 6$) entsteht aus m-Amidophenol, wenn 1 T. der Base mit 3 T. Säure von 66° Bé einige Stunden im Wasserbade erhitzt wird.

Die Verhältnisse, die sich bei der Sulfurierung des Naphthalins ergeben, sind wegen der großen Zahl von Isomeriefällen ziemlich verwickelt (siehe S. 50). Die quantitativen Verhältnisse sind von *Euwes*[1] genauer untersucht. Er sulfurierte 5 g Naphthalin 8 Stunden lang mit 3,82 g Schwefelsäure von 100% (also in monomolekularem Verhältnis). Bei 80° ist fast reine α-Säure vorhanden, während die β-Säure bis 110° regelmäßig zunimmt (8% auf 10°);

[1] Recueil des trav. chim. des Pays-Bas. 1909 (28), 298.

dann wird diese Zunahme größer bis 140° (15% auf 10°) zwischen 140 und 150° ist die Zunahme wieder kleiner, nämlich 9%, und oberhalb 150° ändert sich das Verhältnis zwischen α- und β-Säure nicht mehr, so daß noch 18% α-Säure in dem Gemisch ist (siehe Kurve I).

Die Kurve II zeigt die Abnahme des Naphthalins, die zuerst sehr schnell

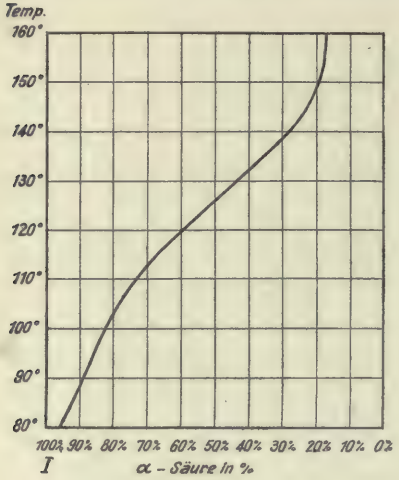


Fig. 22.

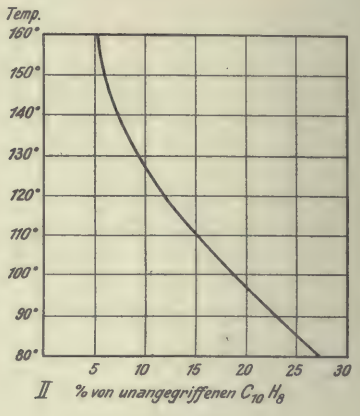


Fig. 23.

vor sich geht; zwischen 150 und 160° bleibt die Menge des unangegriffenen Naphthalins dann fast konstant. Die neben den Monosäuren entstehenden Sulfone bilden sich, wie man aus Kurve III sieht, bei höherer Temperatur

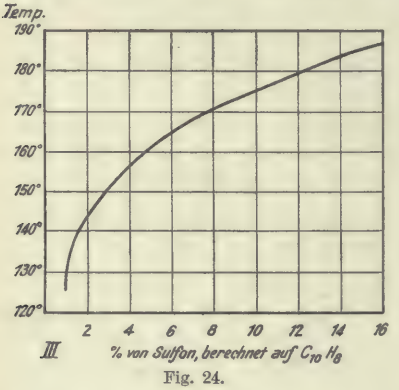


Fig. 24.

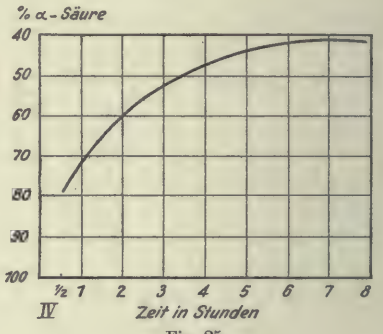


Fig. 25.

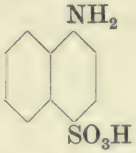
in ziemlicher Menge. Bei 130° ist ihre Menge noch sehr gering, dann aber wird sie rasch größer, zwischen 130 bis 150° beträgt die Zunahme 1,1% (auf 10°), zwischen 173 und 183° 6%.

Betrachtet man die gebildeten Mengen α- und β-Säure als Funktion der Zeit, so ergibt sich, daß nach etwa 8 Stunden Erhitzen auf 129° ein Gleichgewichtszustand erreicht ist; es sind dann noch 45% α-Säure vorhanden.

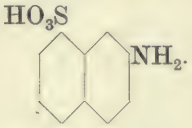
Schon nach der vierten Stunde ist die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr gering (Kurve IV).

Nach *Euwes* findet diese Umwandlung hauptsächlich unter Mitwirkung des bei der Reaktion entstehenden Wassers statt, doch hält er auch eine intramolekulare Umlagerung: α-Säure $\longleftrightarrow$ β-Säure, für möglich. Ein Zusatz von Quecksilbersulfat (wie auch von Bleisulfat) zeigte keinen katalytischen Einfluß auf die Reaktion. Zusätze von Schwefelsäureanhydrid und Phosphorpentoxyd ergaben vermehrte Bildung von Sulfonen.

Die wichtige Naphthionsäure

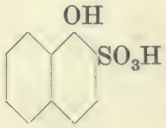


wird durch Sulfurieren von α-Naphthylamin mit 4 bis 5 Teilen Säure von 66° Bé bei 100 bis 110° gewonnen. Sie wird verwandt zur Darstellung von Echtrot, Echtbraun, Croceinscharlach, Ponceau, Kongorot usw. Aus β-Naphthylamin bildet sich beim Sulfurieren mit 3 Teilen Säure von 96 bis 97% Monohydrat bei 100 bis 105° während 6 Stunden die 2, 8-Säure



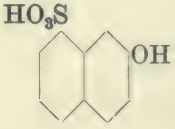
Viele der Naphthylaminsulfosäuren werden bequemer aus den entsprechenden Naphtholen mittels Ammoniak erhalten.

Die sog. *Schaeffer*sche α-Naphtholmonosulfosäure, die erste bekanntgewordene Sulfosäure des Naphthols, entsteht beim Behandeln des letzteren mit 2 Teilen Säure von 66° Bé auf 60 bis 70°. Ihre Konstitution ist:

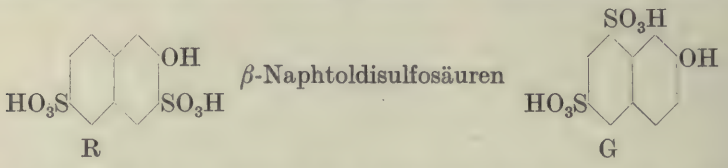


Die *Schaeffer*sche β-Säure

entsteht aus β-Naphthol und 2 Teilen Schwefelsäure bei 100°. Sulfuriert man β-Naphthol dagegen nur bei 50 bis 60° mit 2 bis 3 Teilen Säure, so entsteht die Croceinsäure

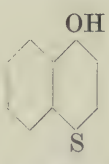


Die beiden letztgenannten Säuren entstehen immer gleichzeitig; bei höherer Temperatur entstehen etwa 75 bis 80% der *Schaeffer*schen Säure, bei niederer im Maximum 80% der Croceinsäure. Erhitzt man β-Naphthol mit der dreifachen Menge Säure (66° Bé) auf 100 bis 110° während 12 Stunden, so entsteht ein Gemenge der beiden wichtigen Disulfosäuren R und G:



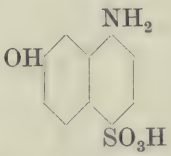
R G

Die 1-Naphthol-4-sulfosäure wird vorteilhaft auf folgendem Wege dargestellt: α-Naphtholcarbonat (aus Naphtholnatrium und Phosgen) wird unter gutem Umrühren bei 10 bis 20° in der dreifachen Menge Schwefelsäure von 66° Bé oder Monohydrat eingetragen. Das Carbonat löst sich langsam; nach 12 Stunden ist in der Regel die Lösung vollständig und damit die Bildung der Carbonatsulfosäure vollendet. Läßt man die Temperatur der Sulfoschmelze höher als 20° steigen, so wird die Ausbeute merklich beeinträchtigt; bei ungefähr 40° macht sich Kohlensäureentwicklung — als Zeichen beginnender Zersetzung — bemerkbar. Diese Zersetzung ist mit einer unerwünschten Weitersulfurierung des Spaltungsproduktes, wahrscheinlich zu 1-Naphthol-2, 4-disulfosäure, verbunden. Die Schmelze wird auf Eis gegossen, die Sulfosäure durch Kochsalz abgeschieden, in Wasser gelöst und so lange auf 60 bis 70° erwärmt, bis alle Kohlensäure entwichen ist. So erhält man die 4-Monosulfosäure



in einer der Darstellung von 4, 7- (und 6-) Naphtholdisulfosäure entsprechenden Weise.

Aus 1, 6-Amidonaphthol erhält man bequem eine Sulfosäure

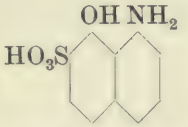


durch Behandeln mit 3 Teilen Säure von 66° Bé bei 20 bis 30° bis zur vollständigen Löslichkeit in Wasser.

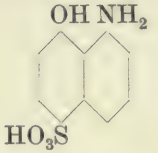
Mit Säure von weniger als 64° Bé (90% H_2SO_4) wird selten gearbeitet. Diese Säure wirkt natürlich auch sulfurierend, aber man braucht dabei so lange Zeit und so hohe Temperaturen, daß konzentriertere Säure vorteilhafter ist. Es sind hier aber doch einige Ausnahmen anzuführen, wo

man nur mit sehr verdünnter Säure zum Ziele kommt. Die wichtigste ist wohl bei dem Anthracen aufgefunden. Bis zum Jahre 1893 war es nicht möglich gewesen, eine Anthracenmonosulfosäure technisch darzustellen, da man immer nur Säure hoher Konzentration — in Analogie mit anderen Anthracenderivaten — hierzu angewandt hatte. Sulfuriert man aber Anthracen (100 k von 70 bis 85%) mit 200 Teilen einer Säure von nur 53° Bé einige Stunden bei 120 bis 125°, so erhält man 50% α-Monosulfosäure neben 25% Disulfosäuren und einem Rest unangegriffenen Anthracens. Diese Tatsache ist von großer Bedeutung, denn so gelangte man zu einem sehr reinen Alizarin, das man vorher nur mit Schwierigkeiten herstellen konnte.

Mit einer Säure von 75% H_2SO_4 (67° Bé) erhält man aus 1, 8-Aminonaphthol bei 130 bis 160° eine Säure der Konstitution



während mit konzentrierter Säure die Verbindung



entsteht.

Die Wirkung der Schwefelsäure läßt sich durch verschiedene Mittel verstärken oder oft auch in eine andere Richtung lenken, indem bei Gegenwart von z. B. Quecksilber isomere Verbindungen entstehen oder die oxydierende Eigenschaft der Säure mehr hervortritt.

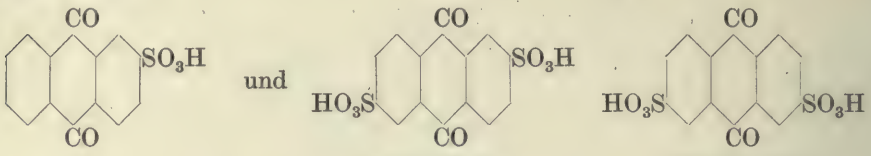
Wendt schlug vor, die Wirkung der konzentrierten Säure durch Zusatz von porösen Körpern, wie Tierkohle oder Infusorienerde, zu verstärken. In der Tat zeigt die Säure bei Gegenwart dieser Körper ein viel größeres Reaktionsvermögen[1], aber für die Technik ließ sich diese Eigenschaft nicht verwerten, da keine gleichmäßigen Resultate mit diesen Körpern zu erzielen sind. Außerdem aber kann der Zusatz dieser Körper auch zu reiner Oxydation führen. Behandelt man nämlich 100 k α-Dinitronaphthalin mit 1000 k Monohydrat und 800 k rauchender Säure von 25% SO_3 unter Zugabe von 50 k gut geglühter, trockener Tierkohle oder von Kieselgur bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man keine Sulfosäure, sondern Naphthazarin.

Wichtig ist dagegen der Zusatz von Quecksilber und seinen Salzen zur Sulfoschmelze, da man mit ihrer Hilfe zu technisch bedeutenden Sulfosäuren kommt (auch Vanadinverbindungen sind neuerdings vorgeschlagen worden, D. R. P. Nr. 214156). Während die Rolle, die Tierkohle und Kieselgur hier spielen, am besten durch Capillarerscheinungen erklärt werden kann, muß man beim Quecksilber wohl annehmen, daß katalytische Wirkungen

[1] Siehe auch *Lassar-Cohn:* Arbeitsmethoden **2**, 1285.

in Betracht kommen, denn man wendet immer verschwindend kleine Mengen davon an.

Sulfuriert man Anthrachinon mit Schwefelsäure allein, so gelangt man immer nur zu Sulfosäuren, deren Sulfogruppen in m-Stellung zur Chinongruppe treten:



α-Disulfosäure β-Disulfosäure;

bei der Monosulfosäure entsteht allerdings etwas o-Säure, aber in ganz geringer Menge (neben Oxyanthrachinondisulfosäure)[1]. Man kann dieses Verhältnis nun umkehren, indem man dem Sulfurierungsgemisch geringe Mengen Quecksilbersalz zusetzt, und wir wollen hier zuerst die Ausführungen von *Schmidt*[2] wiedergeben, während wir auf die Arbeit von *Iljinsky*[3] verweisen.

Schmidt, der schon lange vor dem Phthalsäurepatent (D. R. P. Nr. 91 202, Herstellung von Phthalsäure aus Naphthalin mittels Oxydation durch Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber) die Wirkung kleiner Mengen dieses Metalls bei der Sulfurierung studiert hatte, weist vor allem darauf hin, daß die Quecksilberverbindungen in möglichst fein verteiltem Zustande angewandt werden müssen, wahrscheinlich, weil die Löslichkeit dieser Körper in konzentrierter Schwefelsäure sehr gering ist, so daß beispielsweise bei Anwendung von nur grob krystallisiertem Quecksilbersulfat die Bildung von α-Sulfosäure gegenüber der von β-Säure sehr zurücktritt, weil eben nicht genügend Quecksilbersalz in Lösung geht. Zur Herstellung der Anthrachinon-α-monosulfosäure brachte *Schmidt* 100 g Anthrachinon mit 1 g Quecksilbersulfat zusammen, die nach innigem Verreiben in 120 g Oleum von 20% SO_3 eingetragen wurden und dann unter Rühren 1 Stunde bei 150° erhitzt wurden. Nach dem Verdünnen und Kochen mit 1400 cc Wasser fällt man dann mit Chlorkalium das Kaliumsalz der α-Sulfosäure aus und erhält so 75% der theoretischen Menge. Zur Darstellung der 1, 5- und 1, 8-Disulfosäure werden 100 g Anthrachinon mit 1 g gefälltem Quecksilberoxyd gut gemischt und in 200 g Oleum (40 bis 50% SO_3) auf 130° erhitzt, wobei unter Selbstwärmung eine starke Reaktion eintritt, doch sorgt man zweckmäßig dafür, daß die Temperatur 150 bis 160° nicht übersteigt und hält dann bei dieser Temperatur bis zur klaren Löslichkeit in Wasser. Die 1, 5-Disulfosäure scheidet sich aus der Schmelze ab und kann so von der 1, 8-Säure getrennt werden.

Im großen stellt man die α-Monosulfosäure folgendermaßen dar: 50 k Anthrachinon werden mit 60 k Oleum von 20% SO_3 und 0,4 k fein gepulver-

[1] *Dünschmann:* Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1904, 331.
[2] Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1904, 66.
[3] Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1903, 4194.

tem Mercurosulfat unter Rühren $^3/_4$ Stunden auf 150° erhitzt. Man verdünnt die Schmelze mit 700 l Wasser, filtriert vom unangegriffenen Anthrachinon ab und scheidet dann das Kaliumsalz der Sulfosäure durch Zusatz von 30 l kalt gesättigter Chlorkaliumlösung bei 80 bis 95° ab. Statt des Sulfates kann man auch 0,5 k Quecksilberoxyd nehmen, nur erhitzt man dann mit 100 k Monohydrat 2 bis 3 Stunden auf 170°. (Fig. 26.)

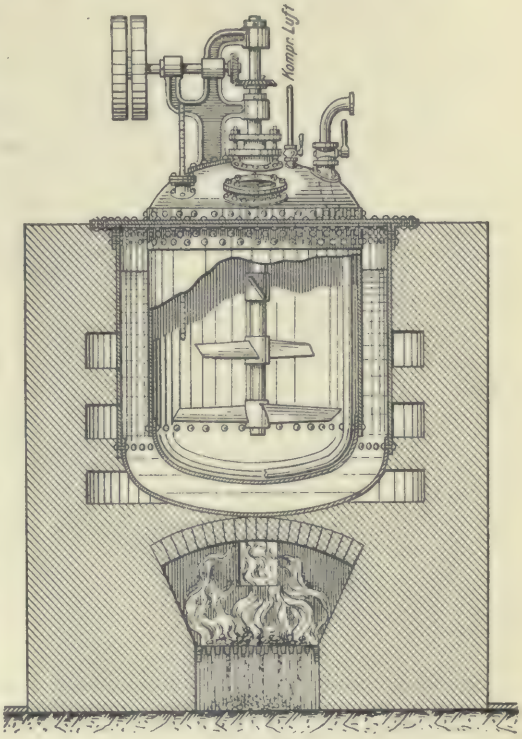
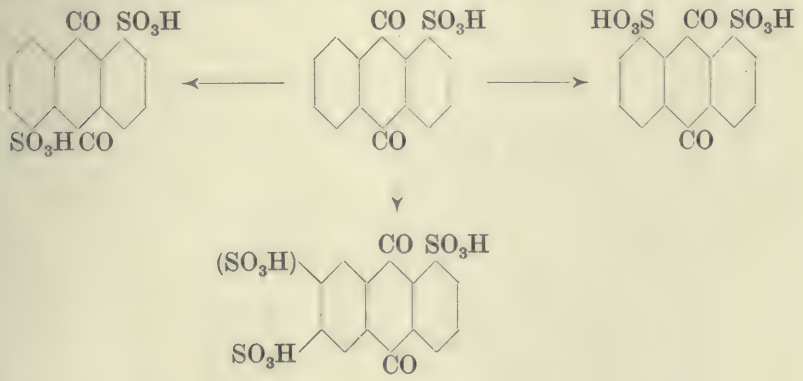


Fig. 26.

Man wendet — wie bei der Sulfurierung des Anthrachinons — auch hier den Kunstgriff an, die Operation so zu leiten, daß nur ein Teil des Anthrachinons angegriffen wird und verhütet durch einen Überschuß desselben die Bildung der Disäure.

Die α-Sulfosäuren sind deshalb so wichtig, weil sie eine größere Reaktionsfähigkeit besitzen, als die β-Derivate. Mit Ammoniak geben sie beim Erhitzen unter Druck glatt α-Aminoanthrachinon, ebenso reagieren sie mit Methylamin und Anilin. Weitere Sulfurierung (mit oder ohne Quecksilber) gestattet dann von der Monosäure nach dem Schema



zu vielen anderen Sulfosäuren zu kommen.

Es ist bemerkenswert, daß die Sulfurierung mit Quecksilber umkehrbar ist. Bringt man 10 k des α-monosulfoanthrachinonsauren Kaliums mit

100 k Säure von nur 60° Bé zusammen und fügt 0,5 k Mercurosulfat hinzu, so ist schon nach kurzer Zeit beim Erwärmen auf 190 bis 200° die Abspaltung der Sulfogruppe eingetreten. Ebenso wird die 1, 5-Disäure in Anthrachinon, 1, 8-Nitroanthrachinonsulfosäure in Nitroanthrachinon usw. zurückverwandelt.

Behandelt man die Naphthalinsulfoschmelze mit Quecksilber, so entsteht bekanntlich Phthalsäure, während beim Benzol und seinen Derivaten das Metall in diesem Zusammenhange keine Wirkung auszuüben scheint.

Es sei noch bemerkt, daß der Zusatz von Borsäure zur Schwefelsäure, wie er bei Herstellung von Polyoxyanthrachinonen vorkommt, keinen sulfurierungsverstärkenden Einfluß hat, sondern nur zum Schutze des organischen Körpers gegen zu energische Oxydation dient.

Es ist versucht worden, Schwefelsäuremonohydrat durch Zusatz von wasserfreier Metaphosphorsäure im Verhältnis 2 : 1 an Stelle von rauchender Säure mit 20 bis 25% SO_3 zu benutzen, doch ist das Gemisch technisch nicht verwendbar.

Eine eigentümliche Art der Sulfurierung ist der sog. „Backprozeß", bei dem die schwefelsauren Salze von Basen durch Erhitzen in fester Form in Sulfosäuren übergeführt werden, ein Verfahren, das speziell zur Herstellung von Benzidin- und Tolidinsulfosäuren angewandt wird. Auch Anilin und Naphthylamin sulfuriert man zuweilen so.

Praktisch wird dieses Verfahren so ausgeführt, daß man die zu sulfurierende Base mit der theoretischen Menge konzentrierter Säure versetzt, die zur Bildung des Sulfates nötig ist. Dann wird diese Masse (eventuell mit Sand verdünnt) zur Trockne verdampft in einem Kessel, bis alles Wasser verflüchtigt und die Masse fest geworden ist. Die feste Masse wird dann zerkleinert, auf Plateaus in dünner Schicht ausgebreitet und in die Backöfen gebracht, heizbare, rotierende Trommeln, in denen ein Vakuum hergestellt werden kann. Das Ende der Reaktion erkennt man an dem Volumen des überdestillierenden Wassers, das man in einer Glasröhre auffängt. Nach vollendeter Sulfurierung werden die Kuchen pulverisiert und die Sulfosäure wie sonst weiter verarbeitet. Zur Beschleunigung der Reaktion und zur schnelleren Entfernung des nach der Gleichung

$$R \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4 \rightarrow R(SO_3H)NH_2 + H_2O$$

entstehenden Wassers kann man ein indifferentes Gas durch den Ofen leiten.

Benzidin, das mit Säure nach den gewöhnlichen Verfahren stets Sulfone und Sulfonsulfosäuren gibt, verarbeitet man folgendermaßen: 50 k Benzidinsulfat werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und genau die einem Molekül äquivalente Menge Monohydrat nach dem Verdünnen mit Wasser zugefügt (17,5 k H_2SO_4). Man dampft den so gebildeten Brei in einem emaillierten Kessel zur Trockne ein, pulverisiert das entstandene saure schwefelsaure Benzidin, breitet es in dünnen Schichten auf Eisenblechen aus und erhitzt es in einem Backofen auf etwa 200°. Nachdem eine Vorprobe gezeigt hat, daß alles Benzidin in Sulfosäure übergeführt ist, was gewöhnlich nach 24 Stunden der Fall ist, wird die gebildete Schmelze gemahlen, durch Kochen mit Kalk in das Kalksalz verwandelt und mit Salzsäure in der Kälte

angesäuert. Das Gemenge der beiden entstandenen Säuren, Mono- und Disulfosäure, fällt dann aus. Es wird also auf diese Art die unerwünschte Bildung von Sulfonen vermieden.

Sulfurierungen mit Salzen der Schwefelsäure werden technisch kaum vorgenommen, will man hierzu nicht etwa die Sulfurierung sulfosaurer Salze rechnen, bei denen ja nach der Gleichung

$$RSO_3Na + H_2SO_4 \rightarrow RSO_3H + NaHSO_4$$

oft saures Sulfat entstehen kann.

Die Fähigkeit des Natriumbisulfats, m-Kresol zu sulfurieren, während es p-Kresol nicht angreift, hat zu einer Trennungsmethode der beiden Isomeren nach diesem Prinzip geführt. Gibt man zu 100 k wasserfreiem Rohkresol, das sich in einem mit Dampfmantel versehenen kräftigen Rührwerk befindet, 400 k frisch geschmolzenes und feinst gemahlenes Natriumbisulfat, so hat sich nach 8 bis 10stündigem Erhitzen auf 100 bis 110° der größte Teil des m-Kresols unter Wasserabspaltung mit dem Bisulfat zu m-kresolsulfosaurem Natrium verbunden, während das p-Kresol unangegriffen bleibt und durch Zufügen von Wasser als darin unlöslich von der übrigen Reaktionsmasse getrennt wird.

Natriumbisulfat läßt sich auch anwenden zur Darstellung der S. 75 erwähnten Anthracenmonosulfosäure, indem man 100 k Anthracen (von 80%) gut mischt mit 140 k Natriumbisulfat und das Gemenge 5 bis 6 Stunden auf 140 bis 145° erhitzt.

Kaliumpyrosulfat wurde mehrere Male zur Sulfurierung von Naphtholderivaten empfohlen, so von *Baum* zur Darstellung von 2, 7-Naphthalindisulfosäure aus 2-Sulfosäure; in der Praxis ist es jedoch nicht weiter verwandt worden. *Lamberts* schlug vor, Polysulfate des Natriums zu verwenden, erhalten aus Bisulfat und Schwefelsäure, $NaH_3(SO_4)_2$, aber auch diese Körper sind technisch nicht weiter benutzt worden. Der große Nachteil, den fast alle diese Salze haben, liegt darin, daß sie sich als feste Körper schlechter als die Säure mit den zu sulfurierenden Verbindungen mischen lassen und infolgedessen geringere Ausbeute geben.

Einen wichtigen Abschnitt der Arbeit des Sulfurierens bildet oft die Trennung der besonders bei der Schwefelsäure entstehenden isomeren Sulfosäuren. Fast stets enthält die Sulfoschmelze mehrere Sulfosäuren nebeneinander; die Sulfurierungsbedingungen sind zwar meist so abgepaßt, daß eine Säure fast allein entsteht, aber es muß doch Rücksicht genommen werden auf die geringeren Mengen der gleichzeitig gebildeten Isomeren.

Hat man also durch eine der Endreaktionen: Löslichkeitsprobe in Wasser, oder Ammoniak, Ausziehen der verdünnten Schmelzprobe mit Äther, Behandlung einer Probe mit einer Diazolösung (und eventueller Anfärbung mit dem entstandenen Farbstoff), spektrometrische Untersuchung usw., festgestellt, daß die Sulfurierung vollendet ist, so ist ein kleiner Teil der Sulfosäure zu untersuchen in bezug auf seine Löslichkeit in Wasser, verdünnter Schwefelsäure, Alkohol, konzentrierter Kochsalzlösung, sowohl in der Kälte wie in der Wärme.

Zur Trennung der Sulfosäuren voneinander und von der überschüssigen Schwefelsäure gelangt man durch drei hauptsächliche Methoden: Erstens durch Verdünnen (und Abkühlung) des Sulfuriergemisches, zweitens durch Aussalzen und drittens durch Überführen in Salze, die sich in ihrer Löslichkeit unterscheiden.

Die erste Methode ist die einfachste und billigste. Sie wird z. B. angewandt zur Trennung von o- und p-Toluolsulfosäure, da die p-Säure in 66 bis 71 proz. Schwefelsäure sehr schwer, die o-Säure leichter löslich ist, während die o-Säure ihrerseits in Säure von 45 bis 55% schwer löslich ist. Man verfährt demnach folgendermaßen: Zu 400 k Säure von 66° Bé läßt man langsam und unter gutem Rühren einerseits 184 k Toluol, andererseits 240 k Oleum von 25% Anhydrid einfließen, indem man die Temperatur auf 14 bis 16° hält. Nachdem das Toluol verschwunden ist, fügt man langsam 140 k Wasser oder Eis zu, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll. Etwa 95% der überhaupt gebildeten p-Säure scheidet sich aus, frei von o-Säure, in krystallinischem Zustande und wird abgeschleudert. Die Ausbeute beträgt 60 bis 65% der Gesamtmenge an Sulfosäuren. Dieses von p-Säure befreite Gemisch zeigt eine Dichte von 1,58 und enthält den Rest von Schwefelsäure in einer Konzentration von 67—68%.

Scheidet man nun die o-Säure sofort, wie unten beschrieben, ab, so läßt sich aus dem Produkt ein Chlorid von 90 bis 95% Reinheit gewinnen. Zuvor kann man aber auch den Rest der noch gelöst gebliebenen p-Säure abscheiden, jedoch im Gemisch mit etwas o-Säure, wenn man zum Filtrat von der p-Säure 5 k Wasser gibt und auf 10° abkühlt. Die von neuem filtrierte Säure vom spez. Gewicht 1,58 enthält nur noch o-Säure, vielleicht neben m- und Disulfosäure. Zur Abscheidung der o-Säure setzt man nochmals 135 bis 145 k Wasser hinzu und kühlt während mindestens 48 Stunden auf —5° ab. Durch diesen zweiten Wasserzusatz wird die Konzentration der Schwefelsäure in dem Gemisch auf 53 bis 54% gebracht. Jetzt scheidet sich die o-Toluolsulfosäure vollständig rein und meistens in groß krystallinischem Zustande ab. Die Ausbeute beträgt im Mittel 35%. Die von der o-Säure abgesaugte Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,47 wird mit der p-Säure von derselben Operation, gegebenenfalls noch mit dem Gemisch von o- und p-Säure vereinigt und hydrolysiert. Die restierende Säure ist immer noch 40 bis 45proz. und kann zur Superphosphatfabrikation verwandt werden.

Beispiel aus dem Betriebe:

400 k Schwefelsäure	à 94% H_2SO_4 =	376 H_2SO_4 + 24 H_2O	
240 k Oleum	à 25% H_2SO_4 =	180 H_2SO_4	+ 60 SO_3
	à 60% SO_3 =	73,5 H_2SO_4 — 13,5 H_2O	
184 k Toluol	=	—196 H_2SO_4 + 36 H_2O	
824 k Sulfurierungsmasse	=	433,5 H_2SO_4 + 46,5 H_2O + 344 Sulfosäure.	

Der Schwefelsäuregehalt derselben beträgt 63,8% und die Säure selbst hat eine Konzentration von 90,3%.

Nach dem ersten Wasserzusatz von 140 k sinkt sie auf 69,83%. Das Gewicht der abgeschleuderten p-Säure beträgt 315 k. Diese hat die Formel:

$$2\,C_7H_7SO_3H + H_2SO_4 + H_2O,$$

besteht demnach aus 74,8% Sulfosäure, 21,3% H_2SO_4, 3,9% H_2O, also hier 236 k Sulfosäure, 67 k H_2SO_4, 12 k H_2O = 315 k. Im Filtrat bleiben 108 k Sulfosäure, 366,5 k H_2SO_4, 174,5 k H_2O = 649 k.

Diese Masse enthält 56% Schwefelsäure in der Konzentration von 67,7%. Nach dem zweiten Wasserzusatz sinkt die Konzentration der Schwefelsäure auf 53,7%, und die o-Säure fängt an, sich auszuscheiden. Da diese ebenfalls mit Schwefelsäure zusammen auskrystallisiert, so sinkt die Konzentration der in Lösung verbleibenden Schwefelsäure fortwährend.

Dieses Beispiel zeigt die komplizierten Verhältnisse, die oft bei einer Trennung vorkommen und — besonders aus wirtschaftlichen Gründen — berücksichtigt werden müssen.

Recht häufig wird die Trennung auch durch das „Aussalzen" vorgenommen, das darauf beruht, daß das in Lösung stark ionisierte Kochsalz die $R \cdot SO_3$-Ionen aus der wässerigen Lösung verdrängt und so das Natriumsalz der betreffenden Sulfosäure zur Abscheidung bringt. Natürlich kann man auch mit Chlorammonium oder Chlorkalium aussalzen, wenn die Sulfosäuren ein gleichnamiges Ion enthalten, ebenso wie man die freie Säure durch eine Mineralsäure abscheiden kann.

Um ein Säuregemisch zu trennen, das bei der Sulfurierung von 1-Naphthylamin-3, 5-disulfosäure und nachheriger Schmelze mit Kali erhalten wurde, gibt man zu 30 k des Säuregemisches nach Neutralisierung mit Soda 20 k Kochsalz, worauf nach kurzem Stehen das Natronsalz der 1, 3-Amidonaphthol-5-sulfosäure auskrystallisiert. Durch Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Wasser wird es vollkommen rein erhalten. Im Filtrat verbleibt das leichter lösliche Natronsalz der 1, 5-Amidonaphthol-3-sulfosäure, das durch Sättigen der Flüssigkeit mit Kochsalz ausgefällt wird. Man wendet also hier gewissermaßen ein „fraktioniertes" Aussalzen an.

Vollständiger gelingt aber in diesem Fall die Abscheidung durch Ansäuern mit Salzsäure, da die freie 1, 5-Amidonaphthol-3-sulfosäure in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist. Man kann auch durch Ansäuern ein fraktioniertes Ausfällen bewirken.

Des Ammoniumchlorids bedient man sich vorteilhaft zur Trennung des Gemisches von o- und p-Toluolsulfamid und zwar folgendermaßen:

200 k Toluolsulfamidgemisch, enthaltend etwa 130 k o-Amid und 70 k p-Amid, werden in 235 l Natronlauge von 23° Bé (mit einem Gehalt von 200 g NaOH pro 1 l Lauge) gelöst und mit 35 k Chlorammonium versetzt. Man filtriert vom entstehenden Niederschlage von o-Toluolsulfamid (110 k trocken) ab und vermischt das Filtrat mit weiteren 10 k Chlorammonium, wodurch der Rest des o- und ein Teil des p-Amides niedergeschlagen wird. Der Niederschlag geht zurück in den Fabrikbetrieb und wird zusammen mit der nächsten Rohamidportion weiter verarbeitet. Aus der Lauge kann man den Rest des p-Amids in der beschriebenen Weise ausfällen.

Zum Vergleich mit dieser Methode wurde eine Fällung mit Salzsäure von 6° Bé vorgenommen, und es ergab sich folgendes Resultat:

Je 370 k Rohamid (erhalten durch Amidierung von je 400 k flüssigem Toluolsulfochloridgemisch) wurden gelöst in je 300 k Ätznatronlauge von 38° Bé. Die Lösung wurde versetzt:

1. Mit Salzsäure von 6° Bé. Ausbeute: 1. Fraktion, zentrifugiert und gedeckt, 260 k o-Toluolsulfamid.

2. Mit Chlorammoniumabfallauge. Ausbeute: 1. Fraktion, zentrifugiert und gedeckt, 260 k o-Toluolsulfamid.

Es wurde bei jedem Versuch die Fällung der ersten Fraktion bis eben zum Erscheinen von p-Amid (kontrolliert durch Beobachtung unter dem Mikroskop) fortgesetzt. Das Decken des Fällungsproduktes geschah bei jedem Versuche unter Anwendung der gleichen Menge Wasser.

Es sei noch nebenbei bemerkt, daß das bei der Anwendung von Chlorammoniumabfallauge gemäß der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\SO_2NHNa\end{matrix} + NH_4Cl \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\SO_2NH_3\end{matrix} + NaCl + NH_3$$

entweichende Ammoniak mit Leichtigkeit wiedergewonnen werden kann, sofern man die Fällung in geschlossenen Apparaten vornimmt.

An diesem Beispiel ersieht man zur Genüge, wie weitgehende Forderungen an eine Trennungsmethode oft gestellt werden.

Von der Schwefelsäure kann man die Sulfosäuren — allerdings unter vollständigem Verlust der Schwefelsäure — meist durch ihre leicht löslichen Calcium- oder Bariumsalze trennen, da ja die Salze der letzteren mit Schwefelsäure unlöslich sind. Auch Schwermetallsalze hat man zu dieser Trennung benutzt.

So hat man Kupfer verwandt zur Trennung des bei Oxydation von o- und p-Toluolsulfamid entstehenden Gemenges von o-Anhydrosulfaminobenzoesäure und p-Sulfaminbenzoesäure, indem man 10 k dieses mit Natron neutralisierten Gemenges (62 bis 65% o-Natronsalz und 35 bis 35% p-Salz) in 100 l Wasser löste und bei 60° mit einer ebenfalls erwärmten Lösung von 2,8 k krystallisiertem Kupfervitriol versetzte. Das abgeschiedene p-Kupfersalz wird bei 50 bis 55° abfiltriert und einmal gedeckt, es ist alsdann frei von o-Säure.

Schließlich sei hier noch die Trennung der drei Disulfosäuren beschrieben, die aus 2, 7-Naphthylaminsulfosäure mit rauchender Säure entstehen: Die Schmelze wird in Wasser gegossen, mit Kalk neutralisiert, filtriert, genau mit Pottasche gefällt und dann die Calciumlösung auf 60 l eingedampft. Bei 1 bis 2tägigem Stehen in der Kälte krystallisiert dann das Kaliumsalz der 2-Naphthylamin-1, 7-disulfosäure fast vollständig aus. Beim Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser wird es rein in prachtvollen walnußgroßen Krystallen erhalten. Aus der Mutterlauge, welche die beiden anderen Salze enthält, werden diese zunächst als saure Kaliumsalze durch Ansäuern mit Salzsäure in der Hitze und Erkaltenlassen abgeschieden. Diese Kaliumsalze werden nach dem Absaugen in wenig kochendem Wasser gelöst und durch Zusatz einer heißgesättigten Lösung von 11 k Chlorbarium in die sauren Bariumsalze übergeführt, deren Lösung man vom Bariumcarbonat ab-

filtriert und auf etwa 25 l eingedampft. Bei mehrtägigem Stehen bildet sich dann ein feinkörniger Krystallbrei, der von der Mutterlauge durch Absaugen oder Zentrifugieren getrennt wird. Das ausgeschiedene Salz ist das neutrale Natriumsalz der 2, 4, 7-Säure, das durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser leicht rein in harten Krystallkrusten erhalten wird. Die letzte Mutterlauge enthält nunmehr ausschließlich 2, 5, 7-Säure, die man durch Ansäuern in der Hitze als saures Natriumsalz isoliert, das nach dem Erkalten filtriert und gepreßt wird. Die Mengen der beiden ersten Säuren betrugen je 25%, die der letzten 50% Ausbeute.

Eine Trennung vermöge der Löslichkeitsunterschiede in Alkohol wurde früher oft vorgenommen. So wurde die Croceinsäure von der *Schaeffer*schen β-Naphtholsulfosäure getrennt durch Auflösen des Sulfuriergemisches der Natronsalze in 3 bis 4 Teilen kochendem Spiritus von 90% und Abfiltrieren der darin leicht löslichen Croceinsäure. Auch R- und G-Disulfosäure kann man mit Alkohol trennen.

Für die Trennung dieser beiden Säuren ist aber noch ein anderes, interessantes Verfahren ausgearbeitet worden, das in der Folge noch bei weiteren Sulfosäuren Anwendung fand. Es beruht auf ihrer verschieden starken Kombinationsfähigkeit mit Diazokörpern und stellt eine fraktionierte Fällung mit Hilfe dieser dar. Zu diesem Zweck wird in der alkalisch gehaltenen Lösung der aus der Rohsulfurierung in bekannter Weise erhaltenen Natronsalze die Menge der die G-Säure begleitenden Naphtholsulfosäuren mit einer Lösung von salzsaurem Diazo-α-naphthalin von bekanntem Gehalt titriert, was durch den Umstand möglich ist, daß die G-Säure im Gegensatz zu den anderen begleitenden Säuren mit der Diazoverbindung nicht sofort Farbstoff bildet. Entsprechend dem Ergebnis der Titrierung werden nunmehr die begleitenden Naphtholsulfosäuren durch die äquivalente Menge irgendeiner Diazoverbindung ausgefällt, wozu sich Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol und ihre Derivate besonders eignen.

Die Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalk, das „Kalken", geschieht in großen kastenförmigen Bottichen von mehreren tausend Litern Inhalt. Der dazu nötige Kalk wird in einem besonderen Raume aufbewahrt, wo er auch gelöscht wird durch Ausbreiten in dünner Schicht und Besprengen. Die gröberen Teile werden abgesiebt und nochmals mit Wasser begossen. Die Zeichnung erläutert die Löschung des Kalkes in einem Bottich mit starkem, doppeltem Rührwerk (*h*). Der fertig gelöschte Kalk wird von diesem Bottich in den tiefer liegenden Kalkmontejus laufen gelassen (*i*), der zweckmäßig mit Rührwerk versehen ist. Von da wird er nach Bedarf zur Kalkungsbütte (*f*) gesandt durch Druckluft. Diese Bütte ist mit einem starken Rührwerk ausgerüstet und wird — nachdem die genügende Menge Kalk in ihr ist — von *g*, dem Montejus, in dem die Schmelze mit Wasser verdünnt wurde, über den bleiernen Vorratskasten *l* mit der Sulfosäure beschickt. Nachdem die freie Schwefelsäure ganz als Calciumsulfat niedergeschlagen ist, gelangt die gekalkte Schmelze durch den Montejus *e* in in die Filterpresse *d*, wo der Gips abfiltriert wird, der aus dem Betriebe als

wertlos entfernt wird (was einen großen Verlust an Schwefelsäure bedeutet). Die Lösung des sulfosauren Calciumsalzes wird nun sodiert, d. h. mit Natriumcarbonat umgesetzt in das Natriumsalz, und die filtrierte Lösung in die Abdampfwanne *b* geschickt, die mit indirektem Dampf geheizt wird. Schließlich wird das ausgeschiedene R-Salz noch in der Trockenkammer *a*, ebenso heizbar, auf Plateaus, die auf kleine ausfahrbare Wagen gelegt sind, getrocknet. An Stelle der einen hier abgebildeten Trockenpfanne *b* trennt man oft durch zwei Pfannen das filtrierte Salz in zwei Teile, und wärmt den größeren Teil erst vor, um ihn dann stetig durch einen Heber in die kleinere, stärker geheizte Pfanne laufen zu lassen.

Diese einzelnen Apparate befinden sich oft auch übereinander angeordnet, je nach dem vorhandenen Raum, doch ist es vorteilhaft, wenn die zusammengehörigen Apparate in möglichst gerader Richtung zueinander aufgestellt sind, da dies das Arbeiten an ihnen erleichtert.

An Stelle der Filterpressen ist manchmal — besonders bei kleineren Mengen — ein Arbeiten mit Nutschen möglich. Eine solche, für Vakuum, ist in Fig. 27 gegeben. Die Abscheidung des Calciumsulfates wird dann vorgenommen, wenn es sich in krystallinischem Zustande befindet, was man am schnellsten erreicht, wenn man in der Hitze (bis zur schwach alkalischen Reaktion) fällt, kaltes Wasser zusetzt und dann gut rührt. Die Kuchen in der Filterpresse sind nach Bedarf mit heißem Wasser mehrmals auszuziehen, um alle Sulfosäure zu erhalten. Ist in der Natronsalzlösung noch etwas Kalksalz zurückgeblieben, so wird es durch vorsichtigen Zusatz von Soda ausgefällt.

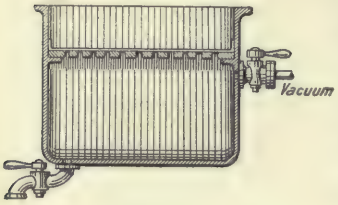


Fig. 27.

Sulfurierung mit schwefliger Säure.

Während im vorhergehenden die freie Säure das Hauptinteresse beanspruchte und ihre Salze nur in Ausnahmefällen angewandt werden, gilt eher das Umgekehrte von der schwefligen Säure und ihren Salzen. Das erklärt sich einmal daraus, daß die Schwefelsäure starke sehr beständige Salze bildet, die nur schwer mit organischen Körpern reagieren und dann erst bei höheren Temperaturen, während die Salze der schwachen schwefligen Säure viel leichter reagieren, oft ebenso leicht, wie die freie Säure selbst. Da nun eine Salzlösung in jeder Beziehung leichter zu handhaben ist als ein Gas, und da eine solche Lösung immer ihren ursprünglichen Gehalt bewahrt, während Gaslösungen sehr schnell — besonders in der Wärme — große Mengen Gas abgeben, muß man bei der Anwendung der schwefligen Säure immer mit Verlusten rechnen, wenn man nicht die Reaktion in geschlossenem Raume vornehmen kann. Ein zweiter Nachteil, den die schweflige Säure gegenüber ihren Salzen hat, ist daß sie meist nur zu Sulfinsäuren führt, die erst in weiterer Operation zu Sulfosäuren oxydiert werden müssen

$$R \cdot H + S_2O \rightarrow R \cdot SO_2H \rightarrow R \cdot SO_3H,$$

während ihre Salze sogleich zu Sulfosäuren führen:

$$R \cdot H + Na_2SO_3 \rightarrow R \cdot SO_3H.$$

Bei beiden Reaktionen tritt oft noch eine Reduktion anderer Substituenten ein. Der Vorzug der schwefligen Säure und ihrer Salze vor der Schwefelsäure liegt darin, daß sie bei ziemlich niedrigen Temperaturen glatt reagieren, folglich bei empfindlichen Körpern am besten zur Einführung der Sulfogruppe dienen. Andererseits versagen sie ganz bei den Kohlenwasserstoffen, wo nur die Schwefelsäure (oder ihre Derivate) sulfurierend wirken. Damit die schweflige Säure oder ihre Salze angewandt werden können, ist es in jedem Falle notwendig, die Kernvalenzen durch vorhergehende Substitution lockerer zu machen. Hierfür eignen sich besonders die Nitrogruppe, die Chinon- und Chinonimidgruppe und andere, die dann meist beim Eintritt einer Sulfogruppe reduziert werden. Auch Chlor wird glatt ausgetauscht bei Gegenwart von Nitrogruppen. Das gleiche scheint in gewissen Fällen von Brom zu gelten. Wie bei Schwefelsäure, können auch hier Isomere entstehen, doch ist dies in weit geringerem Maße der Fall.

Die wichtigste Anwendung findet die schweflige Säure bei der Darstellung von Sulfosäure nach *Gattermann*, bei der entsprechend der *Sandmeyer*schen Reaktion Diazobenzolsalze in Gegenwart von Kupfer oder Kupferverbindungen mit schwefliger Säure behandelt werden:

$$R \cdot N_2 \cdot Cl \rightarrow R \cdot SO_2H;$$

die entstehende Sulfinsäure wird dann zur Sulfosäure oxydiert. Dieses Verfahren setzt also voraus, daß die entsprechende Verbindung diazotierbar ist.

Die Operation wird in dem Diazotierbottich gleich selbst ausgeführt durch Zugabe des Kupfers und Einleiten von schwefliger Säure in der Kälte, eventuell unter Druck, ist also sehr einfach auszuführen.

Diese Methode, die immer eine Sulfosäure bekannter Konstitution liefert, wird mit Vorteil angewandt, wenn die direkte Sulfurierung versagt, oder zu schwierig trennbaren Gemischen von Isomeren führt. Durch sie kommt man auch zu Sulfosäuren, die zwei Sulfogruppen in o-Stellung haben, wie etwa zur 2, 3- und 1, 8-Disulfosäure des Naphthalins.

Nach dem D. R. P. Nr. 95 830 (1897) arbeitet man folgendermaßen zur Darstellung der Benzolsulfinsäure: 1 Teil Anilin wird in einer Mischung von 3 Teilen konz. Schwefelsäure und 15 Teilen Wasser gelöst und in bekannter Weise diazotiert. Diese Diazolösung gibt man möglichst schnell unter guter Kühlung zu einer gesättigten, wässerigen Lösung von schwefliger Säure, die im Überschuß vorhanden sein muß, und in der etwa 6 Teile Kupferpulver suspendiert sind, wobei sehr gut zu rühren ist. Zuerst tritt eine heftige Stickstoffentwicklung auf, deren Ende die vollendete Umsetzung anzeigt, bei der die Diazoverbindung verschwunden sein muß.

Nach D. R. P. Nr. 130 119 (1902) arbeitet man mit kleineren Mengen von Kupfersalzen und wendet einen geringen Zusatz von Alkohol an,

der günstig auf die Ausbeute wirkt. Auch ist es günstiger, das schwefelsaure Diazosalz durch Zugabe von Natriumbisulfit in das schwefligsaure Salz überzuführen und damit gleichzeitig die gesamte freie Säure abzustumpfen. Zur Darstellung der Benzolsulfinsäure wird hier folgendermaßen verfahren: 9,3 Teile Anilin werden in 40 Teilen 20 proz. Salzsäure gelöst und mit 7 Teilen Natriumnitrit, gelöst in 10 Teilen Wasser, bei 0 bis 5° diazotiert. Hierzu setzt man dann unter Umrühren 30 Teile einer 40 proz. Natriumbisulfitlösung und 30 Teile einer 35 proz. alkoholischen Lösung von schwefliger Säure, zwischen 0 und 5°. Nach Zugabe von 2,5 Teilen Kupfersulfat läßt man die Temperatur unter weiterem Rühren auf 15 bis 20° steigen. Ist die Stickstoffentwicklung beendigt, so wird mit Soda neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und die abgekühlte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die dadurch abgeschiedene Sulfinsäure wird abfiltriert und durch nochmaliges Lösen und Fällen gereinigt.

Das Kupferpulver erhält man nach *Gattermann* durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung von Kupfersulfat, wobei eine Paste entsteht, die das Kupfer in äußerst feiner Verteilung enthält. Auch Kupferbronze läßt sich hier verwenden. An Stelle des eben erwähnten Kupfersulfates kann man das aus 2,5 Teilen Kupfersulfat gefällte Kupferhydroxydul verwenden, oder daraus mit Natronlauge und Traubenzucker das Oxydul darstellen, das durch Absaugen und Auswaschen gereinigt wird. Schließlich kann man auch die Schwefligsäurelösung und die Kupfersalzlösung vereinigen, indem man die 2,5 Teilen Kupfersulfat entsprechende Menge Kupferoxydul in eine wässerige Lösung von Kochsalz und schwefliger Säure bringt. Bei kleineren Mengen Kupfer geht die Reaktion langsamer vor sich. Die Ausbeuten sind gut.

Vor der Oxydation zur Sulfosäure wird das Kupferpulver abgesaugt. Die Sulfinsäuren werden sogleich weiter verarbeitet auf Sulfosäuren, da längeres Stehen ungünstig ist. Die Oxydation selbst wird mit Kaliumpermanganat, manchmal auch mit Natriumhypochlorid vorgenommen, wobei 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird. Man geht hierbei gleich von den Natriumsalzen aus, die man in einem großen Überschuß von Wasser löst; das Kaliumpermanganat wird in molekularer Menge unter Rühren und Kühlung zugesetzt, wobei Entfärbung eintritt. Nach Absaugen des entstandenen Braunsteins wird die neutralisierte Lösung der Sulfosäure konzentriert. Beim Arbeiten mit Natriumhypochlorit fügt man dieses in etwa 5 proz. Lösung langsam unter Rühren bei 0° zu.

Eine andere Art der Oxydation ist die mit Chlor, die besonders in der Saccharinindustrie ausgeführt wird. Leitet man in eine Lösung von Toluolsulfinsäure so rasch wie möglich Chlor ein, bis nichts mehr ausfällt, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit öliges Toluolsulfochlorid. Arbeitet man mit der Suspension der freien Säure in Wasser, so muß der Chlorstrom so reguliert werden, daß die Flüssigkeit nicht wärmer als 30 bis 40° wird.

Geht man von dem Ammoniumsalz des Benzolsulfinsäuremethylesters aus, so gelangt man in einer einzigen Operation zum Saccharin: 10 k Benzolsulfinsäuremethylester werden in 13 k 30 proz. wässerigen Ammoniak und 10 k Alkohol gelöst und bei 40° mit etwa 3,6 k Chlor behandelt, wobei die

Temperatur der Lösung durch den Chlorstrom reguliert wird, eventuell auch durch Kühlung. Der Alkohol wird abdestilliert und das gebildete Saccharin mit Salzsäure gefällt und filtriert. Die Lösungen müssen beim Arbeiten mit Ammoniak bis zum Ende des Chlorierens danach riechen, das Chlorieren ist bei etwa eintretender Stickstoffentwicklung sogleich zu unterbrechen. Das Ammoniak, welches sich bei zu langer Arbeit verflüchtigt, muß ersetzt werden. Man kann die Sulfinsäure auch zuerst in Alkali lösen und braucht dann später entsprechend weniger Ammoniak. Durch die Arbeit in Ammoniaklösung wird die Arbeitszeit geringer, sodann kann man dadurch die Sulfonsäuren auch besser isolieren in Form ihrer, im Gegensatz zu den Chloriden, schwerlöslichen und gutkrystallisierenden Amide. Man kann also auf diesem Wege auch über die Chloride die Sulfosäuren erhalten.

Obwohl all diese Verfahren technisch einfach sind, werden praktisch nicht viele Sulfosäuren danach hergestellt, wegen der großen Umständlichkeit, die in der dreifachen Operationsfolge Diazotieren, Sulfinieren und Oxydieren liegt.

Die erste dieser Operationen fällt weg bei einem Verfahren, das der *Friedel-Crafts*schen Synthese nachgebildet ist. Nach D. R. P. Nr. 171 789 (1903) erhält man vermittels Aluminiumchlorid und schwefliger Säure folgenderweise Benzolsulfinsäure: In 200 Teile Benzol werden unter Kühlung 100 Teile Aluminiumchlorid eingetragen, worauf bei 5 bis 10° zuerst 3 T. Salzsäuregas und dann trockene schweflige Säure während 5 Stunden in langsamem Strom eingeleitet wird. Unter Entweichen von Salzsäure findet die Reaktion statt. Nachdem die Masse 24 Stunden, vor Feuchtigkeit geschützt, gestanden hat, wird sie auf Eis gegeben. Der erhaltene Brei wird zur Zersetzung der Aluminiumchlorid-Doppelverbindung in 125 Teile Natronlauge (gelöst in 600 Teilen Wasser) gebracht und durch Erwärmen mit direktem Dampf unter gleichzeitigem Abtreiben des überschüssigen Benzols das entstandene benzolsulfinsaure Natrium gelöst, während sich Aluminiumhydroxyd abscheidet. Zur vollständigen Entfernung des letzteren wird die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat konzentriert. Die Oxydation der Sulfinsäure geschieht dann wie früher. Will man feste und mit Wasserdampf nicht flüchtige Verbindungen verarbeiten, so muß man einen größeren Überschuß davon vermeiden und die Reaktion in einem passenden Verdünnungsmittel vornehmen.

Bei den folgenden Methoden kann an Stelle der schwefligen Säure auch eins ihrer Salze treten.

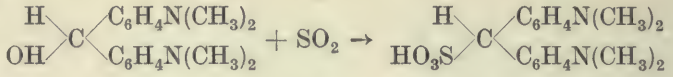
Analog der von *Piria* entdeckten Reaktion von Sulfiten mit Nitrokörpern wird auch die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert unter gleichzeitigem Eintritt einer Sulfogruppe:

$$NO_2 \cdot R \cdot H + SO_2 \rightarrow NH_2 \cdot R \cdot SO_3H.$$

So entsteht beim Einleiten von schwefliger Säure in der Wärme in eine Suspension von p-Nitrosophenol bis zur Lösung des letzteren eine p-Amidophenolsulfosäure.

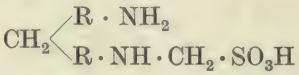
Bemerkenswert ist auch die Bildung von Anthragallolsulfosäure (die durch direkte Sulfurierung nur schwer entsteht) aus Bromanthragallol durch Einleiten von schwefliger Säure bei 100°, bis Lösung eingetreten ist.

Eine einfache Addition von schwefliger Säure kann bei gewissen Hydrolen zur direkten Bildung von Sulfosäure führen. Bringt man 27 Teile Tetramethyldiamidobenzhydrol mit einer Lösung von 13 Teilen schwefliger Säure zusammen bei Wasserbadtemperatur und erhitzt bis zum Kochen, so entsteht nach der Gleichung:



die Sulfosäure. Die entsprechende Äthylverbindung reagiert ebenso.

Zu Sulfosäuren der allgemeinen Formel



gelangt man mit Hilfe der schwefligen Säure und Formaldehyd durch Umlagerung der aus aromatischen Aminen entstehenden Verbindungen $R \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, die hierbei 1 Mol. SO_2 abgeben. Diese Sulfosäuren sind indessen recht unbeständig, da sie schon beim Aufkochen in alkalischer Lösung in Diamidodiarylmethane, Formaldehyd und Natriumsulfit zerfallen. Übergießt man so 25,5 k o-Chloranilin mit 260 k wässeriger schwefliger Säure (5% SO_2 enthaltend) und fügt unter starkem Rühren, wegen der Schwerlöslichkeit des Chloranilins, 18,2 k Formaldehyd von 33% zu, so fällt nach einigen Sekunden ein Niederschlag der Verbindung $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ aus. Beim raschen Erwärmen auf 80 bis 85° löst sich die Fällung wieder auf und bald beginnt die Monomethyl-p-diamidodichlordiphenylmethansulfosäure in einen steifen Brei auszukrystallisieren. Man kann hierbei auch zuerst die Additionsverbindung des Aldehyds mit der schwefligen Säure darstellen und dann das Amin zugeben.

Interessant ist die leichte Bildung von Thiosulfosäure $R \cdot SSO_3H$ aus den aromatischen Disulfiden $R \cdot SSR$ durch Einleiten von schwefliger Säure in die Suspension der Disulfidchlorhydrate in Wasser und nachheriger Trennung vom ausgeschiedenen Schwefel.

Bequemer als die Anwendung der gasförmigen schwefligen Säure ist die ihrer Salze, die sich ja auch in ihren Wirkungen meist wenig von der Säure selbst unterscheiden. Man wendet fast nur die Natriumsalze an.

Die Salze haben einen großen Vorteil vor der Säure selbst: während letztere fast immer nur zu Sulfinsäuren führt, entstehen mit den Salzen sogleich die Sulfosäuren, so daß keine nachträgliche Oxydation nötig ist:

$$RH + H_2SO_3 \longrightarrow RSO_2H \longrightarrow RSO_3H$$
$$RH + NaHSO_3 \longrightarrow R \cdot SO_3H.$$

Kurz, man sollte die Säure nur dann nehmen, wenn ihre Salze nicht zum Ziele führen.

Die neutralen wie die sauren Sulfite führen meist zur gleichen Sulfosäure, doch neigt das saure Salz mehr zu Reduktionswirkungen wie das neutrale, infolge des vorhandenen Wasserstoffatoms. Selten verwendet man Ammonium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumsulfite. Man kann auch die freie Säure mit ihren Salzen zugleich anwenden durch Einpressen der Säure in die mit Sulfit versetzte Reaktionslösung.

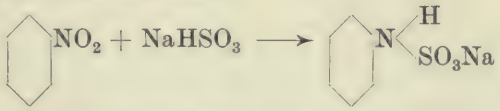
Die Sulfurierung geschieht in emaillierten oder kupfernen Kesseln mit Rührwerk und Kühler, oft auch im Autoklaven.

Die Reaktion wird meist in wässeriger Lösung, manchmal in verdünnt alkoholischer Lösung vorgenommen (doch kann der Alkohol unter Umständen ungünstig wirken). Man nimmt etwa die 2 bis 3fache Menge des theoretisch erforderlichen Sulfits und entfernt den Überschuß später leicht durch Ansäuern mit Salzsäure, wobei sich in der Wärme die schweflige Säure verflüchtigt. Kann man zu der Reaktionsmasse keine freie Säure geben, so läßt sich das Sulfit auch durch Zusatz von Chlorcalcium entfernen, nur muß man dann das unlösliche Calciumsulfit abfiltrieren und auswaschen. Im ganzen ist die Sulfurierung mit Sulfiten viel einfacher, als die mit Schwefelsäure, sie verlangt viel weniger Apparate und Überwachung, ist ungefährlicher, und wird deshalb oft angewandt.

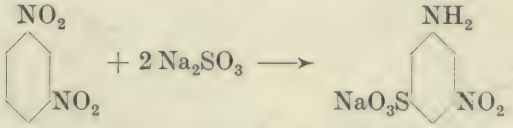
Es ist noch zu bemerken, daß bei Anwendung der Sulfite immer die Salze der Sulfosäuren entstehen.

Wie schon gesagt, wirkt die schweflige Säure und ihre Salze nicht auf unsubstituierte Kohlenwasserstoffe ein. Es ist nötig, daß zum mindesten ein Substituent (vorzugsweise die NO_2-Gruppe) vorhanden ist, damit eine Reaktion stattfindet, glatter verläuft aber die Sulfurierung bei Anwesenheit mehrerer Substituenten. Die verwickelten Isomerieverhältnisse treten zwar hier nicht auf wie bei Sulfurierung mit Schwefelsäure, dafür werden die Substituenten aber oft verändert, sie werden reduziert, durch die Hydroxylgruppe ersetzt oder eliminiert, so daß auch bei den Sulfiten keine feste Regel über den Reaktionsverlauf gegeben werden kann.

Nitrobenzol reagiert mit Natriumbisulfit nicht unter Bildung einer Sulfosäure, sondern einer Sulfaminsäure:



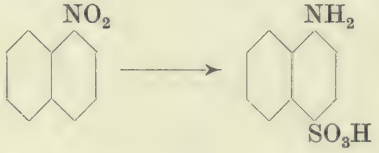
Dagegen gibt Dinitrobenzol glatt eine Sulfosäure:



allerdings unter Reduktion der einen Nitrogruppe zur Aminogruppe. Technisch wird diese Säure folgendermaßen dargestellt: In 5 k Natriumsulfit

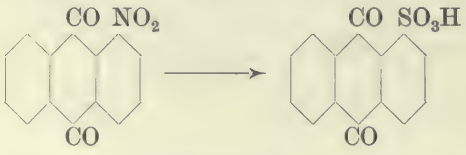
(etwa der 4fache Überschuß), das in 20 bis 25 l Wasser gelöst ist, wird nach dem Erwärmen unter lebhaftem Rühren 1,68 k m-Dinitrobenzol in kleinen Anteilen eingetragen. Sobald das letztere schmilzt, beginnt eine lebhafte Reaktion, die meist weiteres Erhitzen überflüssig macht. Nachdem sich alles zu einer klaren, gelbbraunen Flüssigkeit gelöst hat, wird durch Zusatz von 2,5 bis 3 k roher Salzsäure zur heißen Lösung die Sulfosäure abgeschieden. Bei dem 1, 2, 4-Dinitrotoluol erfolgt die Reaktion nicht so glatt. Hier gibt man zur besseren Lösung etwas Alkohol zu (auf 2 k Nitroverbindung 2 bis 3 l).

Im Gegensatz zum Nitrobenzol reagiert Nitronaphthalin glatt mit Natriumbisulfit unter Bildung der 1-Naphthylamin-2, 4-disulfosäure, es tritt hier also noch eine zweite Sulfogruppe ein. Zu ihrer Herstellung werden 30 k α-Nitronaphthalin mit 250 k Natriumbisulfitlösung, die ungefähr 20% SO_2 enthält, 20 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisierende Natriumsalz abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei das saure Natriumsalz der entstandenen Disulfosäure in schwach gelblich gefärbten Nädelchen ausfällt, das abfiltriert wird. Zur Reinigung bzw. zur Entfernung geringer Mengen nebenbei entstandener Naphthionsäure kann man so verfahren, daß die Preßkuchen in möglichst wenig Wasser, ungefähr 30 l, gelöst werden, wobei letztere Säure als krystallinisches Pulver ungelöst bleibt. Die Disulfosäure wird sodann durch Kochsalz ausgefällt. Wie man sieht, geht auch hier die Reaktion



vor sich.

Ebenso glatt wie Nitronaphthalin reagiert α-Nitroanthrachinon mit Natriumsulfit unter Bildung der Anthrachinon-α-sulfosäure

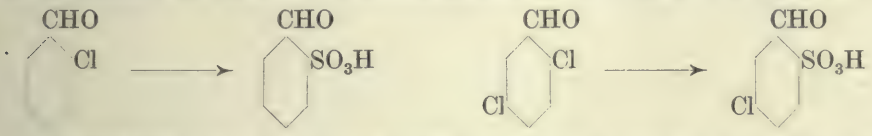


hier tritt also ein Ersatz der Nitrogruppe ein. Ebenso reagiert 1, 8-Dinitroanthrachinon unter Bildung von 1, 8-Disulfosäure. Die α-Monosulfosäure erhält man beim Erhitzen von 10 k α-Nitroanthrachinon in Teigform mit 50 k Natriumsulfit gelöst in 500 k Wasser auf Siedetemperatur während 24 bis 48 Stunden, die Disulfosäure unter gleichen Bedingungen. Auch α-Nitroalizarin reagiert so. Erhitzt man aber Dinitroanthrachinon (1 k) mit technischer Bisulfitlösung (6 bis 12 k) 2 bis 5 Stunden unter Druck auf 120 bis 180°, so entsteht Nitroamidoanthrachinon. Es hat hier das Sulfit eine rein reduzierende Wirkung. Diese Art der Reaktion findet sich auch bei einigen Dinitronaphthalinderivaten wieder (siehe D. R. P. Nr. 79 577, 133 944).

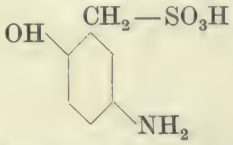
Auch andere Substituenten wie die Nitrogruppe erleichtern die Sulfurierung mit Sulfiten. Aus o- und p-Nitrophenol erhält man mit ihnen die o- und p-Amidophenolsulfosäuren, aus m-Nitrobenzoesäure Amidobenzoemono- und -disulfosäure, aus α-Nitrophthalsäure Amidosulfophthalsäure usw. Auch Chlor läßt sich oft durch die SO_3H-Gruppe vermittels Sulfiten ersetzen, o-Chlorbenzaldehyd gibt damit eine Benzaldehyd-o-sulfosäure, o-Chlor-p-dimethylamidobenzaldehyd die p-Dimethylamidobenzaldehyd-o-sulfosäure.

Ebenso gibt p-Bromguajakol

die entsprechende Sulfosäure beim Erhitzen mit Bisulfit im Autoklaven auf 180 bis 220°. Behandelt man den Dichlorbenzaldehyd (CHO : Cl : Cl=1 : 2 : 5) aber ebenso mit neutralen Sulfiten, so wird nur ein Chloratom ausgetauscht unter Bildung der Chlorbenzaldehydsulfosäure (CHO : SO_3H : Cl = 1 : 2 : 5)



Sulfite führen auch leicht zu Sulfosäuren der allgemeinen Formel R · CH_2 · SO_3H, wenn Körper der Formel R · CH_2Cl mit ihnen behandelt werden, es findet also ebenfalls Elimination des Chlors statt unter Reduktion der NO_2-Gruppe, wenn es sich im aliphatischen Rest befindet. Aus m-Nitro-o-oxybenzylchlorid erhält man mit Natriumsulfit nach mehrtägigem Stehen die Sulfosäure, m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure



Die reaktionsfähigen Chinonkörper geben mit Sulfiten ebenfalls Sulfosäuren, so entsteht aus Chinondichlordiimid mit Bisulfit p-Phenylendiaminomonosulfosäure, analog gibt p-Nitrosophenol mit Bisulfit p-Amidophenolsulfosäure.

Im allgemeinen zeigt sich also, daß die Sulfite fast immer zu Sulfosäuren führen, wenn in dem zu sulfurierenden Kern reaktionsfähige Gruppen vorhanden sind. Teils werden diese bei der Sulfurierung nur reduziert, teils eliminiert, oft tritt auch beides ein, und so führt diese Art der Sulfurierung oft zu ganz unerwarteten Resultaten, die sie nicht nur vom theoretischen, sondern auch vom technischen Standpunkt aus interessant macht. Die Beispiele für Sulfurierungen mit Sulfit ließen sich noch erheblich vermehren, da sie technisch aber alle gleich behandelt werden und da diese Methode fast nie zu Unregelmäßigkeiten in ihrer technischen Behandlung führt, mögen die obigen Beispiele genügen.

Alle bis jetzt besprochenen Methoden — abgesehen von einigen bei der schwefligen Säure genannten — führen dadurch zu Komplikationen, daß sie Gemenge isomerer Sulfosäuren geben, die bald schwieriger, bald leichter zu trennen sind. Es gibt auch Sulfosäuren, die, wie wir sahen, durch direktes Sulfurieren nicht herzustellen sind, an denen die Praxis aber doch Interesse hat. Diese Sulfosäuren kann man nun auf einem Umwege alle herstellen: durch indirekte Sulfurierung, indem man die Sulfide oder Sulfhydryle durch Oxydation in Sulfosäuren überführt:

$$RS \rightarrow R \cdot SO_3H .$$

Die hierzu nötigen Sulfide erhält man durch Reaktion von Diazoverbindungen mit xanthogensauren Salzen und Zersetzen der Xanthogensäureverbindungen mit Alkalien[1]. So entsteht aus Diazonaphthalinchlorid Naphthylsulfhydrat, das sich an der Luft leicht zu Disulfid oxydiert: $C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7$. Geht man gleich von Naphthalinsulfosäuren aus, so erhält man natürlich Polysulfosäuren. Es hat sich gezeigt, daß man zu dieser Reaktion sämtliche α- und β-Naphthylaminmono, di- und -trisulfosäuren nehmen kann.

Behandelt man auf diese Weise 75 k der aus diazotierter β-Naphthalindisulfosäure (R-Säure) durch Einwirken von xanthogensauren Salzen und nachherigem Verseifen darstellbarer Disulfidverbindung in mit Soda alkalisch gemachter Lösung mit 52 k Permanganat in 1000 l Wasser, so entsteht die Naphthalin-2, 3, 5-trisulfosäure. Ebensoleicht kommt man zu Tetrasulfosäuren. Man wird diese Methode aber nur selten anwenden, da sie ziemlich kostspielig ist.

Schließlich sei hier noch eines Präparates gedacht, nämlich des Ichthyols, das durch Sulfurieren der Destillationsprodukte gewisser bituminöser Schiefer (von Seefeld in Tirol) erhalten wird, Die chemische Natur der entstehenden Verbindung ist nicht aufgeklärt. Zur Herstellung von Ichthyolsulfosäure mischt man ein etwa 10% Schwefel in natürlicher Verbindung enthaltendes Mineralöl, vorzugsweise dasjenige. welches aus dem „Stinkstein" destilliert wird, mit ungefähr dem doppelten Quantum konzentrierter Schwefelsäure. Dabei entsteht eine starke Erhitzung, während große Mengen schwefliger Säure entweichen und der größte Teil des Öles sich mit der Säure vereinigt. Nach erfolgter Abkühlung des Gemisches von Öl und Säure setzt man eine gewisse Menge Wasser hinzu, wobei unter mäßiger Erwärmung abermals schweflige Säure entweicht. Es bilden sich dann drei scharf gegeneinander abgegrenzte Schichten, oben das nicht angegriffene überschüssige Öl, darunter die Ichthyolsulfosäure als schwarze, zähe, fadenziehende Masse und schließlich unten eine rötliche Flüssigkeit, die aus überschüssiger Säure, schwefliger Säure und den im Öl enthaltenen stickstoffhaltigen Körpern mit Wasser besteht. Nach sorgfältiger Entfernung der obersten und untersten Schicht wird aus der mittleren durch Kochsalz die Ichthyolsulfosäure ausgefällt. Sie wird als Heilmittel bei Hautkrankheiten verwandt.

[1] Journ. f. prakt. Chemie **44**, 179.

Alkalischmelze der Sulfosäuren.

Die Sulfurierung dient einerseits zur Darstellung von Sulfosäuren, die als solche weiter verwandt werden, ist in diesem Falle also Selbstzweck, im zweiten, nicht minder wichtigen Falle, dient sie zur Darstellung von Sulfosäuren, die nur Zwischenprodukte sind, und auf welche die Alkalischmelze angewandt wird zur Darstellung von Oxyderivaten nach der Gleichung:

$$R \cdot SO_3H + NaOH \rightarrow R \cdot OH.$$

Betrachtet man diese Gleichung im Zusammenhang mit der Sulfurierung

$$R \cdot H + H_2SO_4 \rightarrow R \cdot SO_3H + H_2O,$$

so zeigt sich, daß der aromatische Körper eine Oxydation erlitten hat, während die Säure eine Reduktion erlitten hat:

$$\begin{array}{ll} RH & H_2SO_4 \\ \downarrow & \downarrow \\ R \cdot OH & H_2SO_3 \end{array}$$

denn bei der Schmelze entsteht — neben dem Oxykörper — immer schweflige Säure:

$$R \cdot SO_3Na + NaOH \rightarrow R \cdot OH + Na_2SO_3.$$

Kehrt man letztere Gleichung um, so sieht man, daß sie eine Sulfurierungsgleichung mit Sulfit darstellt, so daß man schreiben kann:

$$R \cdot OH + NaHSO_3 \underset{\text{In der Wärme}}{\overset{\text{In der Kälte}}{\rightleftharpoons}} R \cdot SO_3Na + NaOH$$

unter Vernachlässigung des Wassers im ersten Falle.

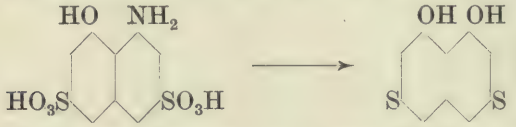
Während für die Sulfurierung eine große Zahl theoretischer Arbeiten vorliegen — in bezug auf Reaktionsbedingungen usw. — kann man dies weniger sagen von der Alkalischmelze. Das erklärt sich wohl daraus, daß die letztere Reaktion bei ziemlich hohen Temperaturen — etwa 300° — ausgeführt wird, so daß es nicht so leicht ist, einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten und diese selbst dadurch zu ergründen. Bemerkenswert ist bei dieser Operation aber auch wieder die hervorragende Beständigkeit der organischen Körper gegen das erhitzte Alkali und die daraus folgenden günstigen Ausbeuten.

Die Technik nimmt die Schmelze meist mit Natronhydrat, weniger häufig mit Kalihydrat vor, da ersteres viel billiger ist. In neuerer Zeit bedient man

sich auch der Kalkschmelze, bei der man also Calciumhydrat verwendet. Auch Bariumhydrat ist vorgeschlagen worden. Denselben Erfolg wie mit einem dieser Körper erzielt man meist auch mit ihren Gemischen.

Diese Hydrate läßt man in konzentrierter Form auf die Sulfosäure (in Form ihres Salzes), die man in das Oxyderivat überführen will, einwirken. Sinkt die Konzentration unter eine gewisse Grenze, so findet kein Ersatz der Sulfogruppe mehr statt, sondern es wird ein anderer Substituent eliminiert oder verändert.

So erhält man z. B. aus 1, 8-Amidonaphthol-3, 6-disulfosäure mit konzentriertem Alkali eine Monosulfosäure, arbeitet man aber mit einer Lauge von 5% NaOH, so bleiben die beiden Sulfosäurereste am Kern, es wird die 1-Aminogruppe eliminiert und an ihre Stelle tritt die Oxygruppe:



(Chromotropsäure).

Hier dient die Lauge nur noch zur Beschleunigung der Hydrolyse. Diese Reaktion hängt nicht zusammen mit einer leichteren Ersetzbarkeit der Aminogruppe, denn man kann ja aus Metanilsäure mit konzentriertem Alkali bei etwa 290° das m-Aminophenol erhalten:

Die Aminogruppe erweist sich meist als sehr beständig gegenüber konzentriertem Alkali. Dagegen sind die Halogene nicht so beständig; man erhält z. B. aus o-Dichlorbenzolsulfosäure bei 220° Brenzcatechinmonosulfosäure, die Sulfogruppe bleibt also erhalten:

Ebenso wirkt Alkali bei der m-Chlor-(Brom-, Jod-)phenolsulfosäure. Andererseits erhält man aber aus 1-Chlornaphthalin-4, 6-disulfosäure beim Schmelzen bei 220° die 1, 6-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure.

Durch die große Erfahrung, die man bei den Naphthalinderivaten gewonnen hat, ist man in der Lage, bei diesen annähernd den Reaktionsverlauf

in der Schmelze im voraus zu bestimmen[1]. So weiß man, daß bei Anordnung der Sulfogruppen nach der Leichtigkeit ihres Ersatzes in bezug auf die verschiedenen Stellungen etwa die Reihenfolge gilt: 8-5-6 und 7-3-2, 4; die 2- und 4-Stellung werden in der Schmelze kaum oder erst bei so hohen Temperaturen angegriffen, daß dann kein glatter Austausch mehr stattfindet. Bei β-Naphthylamin- und β-Naphtholsulfosäuren ist die Substitutionsfähigkeit etwas verändert: Am leichtesten wird hier die 4-Stellung substituiert, dann folgen: 5, 8-7-3-1, 6. Enthalten α-Naphthylamin und α-Naphtholsulfosäuren eine Sulfogruppe (neben anderen) in der 8-Stellung, so bilden sich in der Schmelze zunächst stets 1, 8-Amidonaphthol, resp. 1, 8-Dioxynaphthalinsulfosäuren. Weiter wird in der Natronschmelze bei hoher Temperatur auch die α-Amidogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht. Diese Tatsachen erlauben es meist, das Ergebnis einer Schmelze vorauszubestimmen. Im übrigen soll bei den einzelnen Beispielen noch auf theoretische Fragen zurückgekommen werden.

Die Schmelzen werden ausgeführt in gußeisernen oder schmiedeeisernen Kesseln, die meist mit direktem Feuer geheizt werden und ein einfaches Rührwerk haben. Da oft unter Druck gearbeitet wird, sind sie mit Deckeln versehen; die Ausrüstung der Apparate entspricht sonst den der bei der Sulfurierung verwandten. Bei größeren Quantitäten schmilzt man in horizontal gelagerten Rührwerkskesseln. Für kleinere Mengen nahm man früher gußeiserne Schmelzröhren, die etwa $1^1/_2$ m lang sind und 0,2 m Durchmesser haben[2]. Diese Röhren werden in größerer Zahl in einen Ofen, der eigens dafür eingerichtet ist, eingesetzt und so die Schmelze bewerkstelligt.

Fig. 28.

Fig. 28 zeigt eine solche Röhre. Der Verschluß wird hergestellt mittels zweier durch Klammern und Keilen aufgepreßten Deckel. Der obere von ihnen trägt ein kurzes Rohr, damit das gebildete Wasser entweichen kann. Die Beschickung geschieht mit einem Trichter.

Das Ätznatron (oder Kali) wird, in passende Stücke zerschlagen, in den Kessel gegeben und mit so viel Wasser versetzt, daß es sich bei höherer Temperatur eben darin löst, was nötig ist zur besseren Mischung mit dem sulfosauren Salz. Dieses letztere wird in die erhitzte Lauge portionsweise zugegeben, während sich das Rührwerk langsam dreht. Ein gutes Mischen während der ganzen Operation ist wesentlich für die Ausbeute. Die Menge des Ätznatrons ist immer ein größeres Vielfaches der theoretisch erforderlichen Menge, da so die Ausbeuten vermehrt werden. Hat man oxydierende Substanzen, wie Kaliumchlorat, zur Schmelze zu setzen, so fügt man diese sogleich zur Lauge hinzu. Während der Schmelze werden Proben gezogen, da nicht immer äußere Umstände, wie etwa der Übergang der flüssigen Schmelze in ein festes Produkt oder umgekehrt, das Ende der Reaktion erkennen lassen. Die fertige, abgekühlte Schmelze wird in schmiedeeisernen Bottichen mit

[1] *Friedländer:* Teerfarbenfabrikation **4**, 510.
[2] *Wolfrum* Chemisches Praktikum **2**, 321.

heißem Wasser gelöst und das entstandene schwefligsaure Natrium mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure versetzt. Die freiwerdende schweflige Säure wird bei größeren Mengen aufgefangen und absorbiert in Sodalauge.

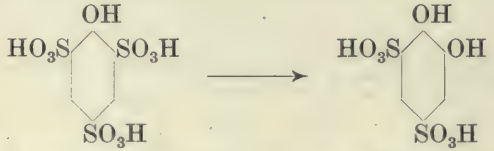
Die in der Reaktionsflüssigkeit noch vorhandene große Menge Lauge sucht man soviel wie möglich auszunutzen, indem man sie von neuem zur Schmelze benutzt. Die weitere Isolierung der Oxykörper geschieht dann nach bekannten Methoden.

Es sei noch erwähnt, daß sich auch hier Temperatur und Menge des Ätznatrons in gewissen Grenzen ersetzen; man geht aber nicht höher als etwa 350°, zumal man ja in den Autoklaven oft einen beträchtlichen Druck anwendet.

Das einfachste aromatische Oxyderivat, das Phenol, wird zum Teil mittels der Alkalischmelze dargestellt durch Erhitzen von 100 T. benzolsulfosaurem Natrium mit 75 T. Natronhydrat zuerst auf 300° und dann weiter bis zur Dünnflüssigkeit der Schmelze, was bei etwa 330° eintritt. Die Ausbeute beträgt etwa 85%.

Von den Dioxyderivaten wird nur das wichtige Resorcin durch Alkalischmelze der Sulfosäure erhalten. Dazu werden 60 k m-disulfosaures Natrium in einem gußeisernen Kessel geschmolzen mit der $2^1/_2$fachen Menge Natronhydrat, wobei während 8 bis 9 Stunden auf 270° erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird die Schmelze angesäuert und nach Entfernung des Natriumsulfats und der schwefligen Säure das Resorcin mit Äther aus der Lösung extrahiert, ein Verfahren, das bei vielen Phenolen angewandt wird.

Eine Brenzcatechinmonosulfosäure entsteht beim Verschmelzen der entsprechenden Phenoldisulfosäure (α-Disulfosäure) mit der gleichen oder der $1^1/_2$fachen Menge Alkali unter Druck bei 280 bis 300° während 8 bis 10 Stunden bei Gegenwart eines indifferenten Gases. Durch Hydrolyse läßt sich diese Säure leicht in Brenzcatechin überführen. Die Brenzcatechindisulfosäure erhält man durch Verschmelzen der Phenoltrisulfosäure:



Die Trisulfosäure bildet sich beim Erhitzen von Phenol mit einer Schwefelsäure, die Anhydrid in der theoretischen Menge enthält, auf 100 bis 110°. Zur Darstellung der Disulfosäure trägt man 10 k gemahlenes, bei 100° getrocknetes Tetranatriumsalz $C_6H_2(ONa) \cdot (SO_3Na)_3$ portionsweise, in dem Maße wie es verschmilzt, in 15 bis 17 k Ätznatron ein, das mit 10 bis 15% Wasser in einem gußeisernen Kessel mit Rührwerk geschmolzen ist und eine Temperatur von ungefähr 200° erreicht hat, die man während des Eintragens allmählich auf 250 bis 260° steigert. Nach erfolgtem Eintragen hält man die dünnflüssige Schmelze noch einige Zeit bei derselben Temperatur. Nach *Friedländer*[1] erfolgt der Ersatz der o-Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe bei der Phenol-

[1] Teerfarbenfabrikation **4**, 119.

trisulfosäure leichter als bei der Phenol-2, 4-disulfosäure, bei dieser wiederum leichter als bei o-Phenolmonosulfosäure. m-Amidophenol bildet sich beim Verschmelzen von Metanilsäure mit dem doppelten Gewicht Ätznatron während einer Stunde bei 280 bis 290°. Auch substituierte Amidobenzolsulfosäuren, Methyl- und Äthylamidobenzolsulfosäuren lassen sich so in die Phenole überführen.

Wichtiger als die Phenole sind die Naphthole, die eine große Verwendung finden zur Herstellung von Farbstoffen.

Mit der Naphtholfabrikation hängt die Einführung der Alkalischmelze der Sulfosäuren in die Technik zusammen. *Wichelhaus* bewirkte sie mit seinen Schülern im Jahre 1869, indem er mit *L. Darmstädter* die Darstellung der Sulfosäuren und die Schmelzen in der Fabrik von *Kunheim & Co.* in Berlin brauchbar gestaltete, während zugleich *L. Schaeffer* im *Wichelhaus*schen Laboratorium das bis dahin unbekannte β-Naphthol darstellte.

Mit Rücksicht auf die Isomerie war zuerst bei den Naphtholen eine Genauigkeit des Arbeitens erforderlich, die man vor 1869 bei Darstellung von Sulfosäuren nicht kannte. Diese Genauigkeit des Arbeitens machte sich belohnt und führte den großen Erfolg herbei. Nachdem sich die Naphtholschmelze bewährt hatte, wurde die Alkalischmelze der Sulfosäuren in der Technik allgemein aufgenommen, wofür die Darstellung des Alizarins nicht allein ein besonders großes Beispiel bietet, sondern auch, wegen des abweichenden Verhaltens der Anthrachinonsulfosäuren beim Schmelzen neue Lehren an die Hand gab. Jetzt wird α-Naphthol im Verhältnis zur β-Verbindung wenig angewandt. Man erhält sie beide leicht beim Schmelzen von Naphthalinsulfosäure (α- oder β-) in Form ihres trockenen Natriumsalzes mit der dreifachen Menge Ätznatron bei 300 bis 320°. Nachdem die Reaktion beendet ist, teilt sich die Masse in zwei Schichten, von denen die obere das Naphthol als Natriumsalz enthält, während die untere fast nur aus Ätznatron und Natriumsulfit besteht. Zur Reinigung löst man die Schmelze in Wasser und fällt das Naphthol mit verdünnter Säure. Zur weiteren Reindarstellung genügt eine einzige Destillation, so daß die Handelsprodukte sehr rein sind. Der allgemein zur Destillation angewandte *Heckmann*sche Apparat ist in Fig. 29 und 30 gegeben.

Ein gußeiserner Kessel mit aufgeschraubtem Deckel und einem großen Mannloch ist auf einem Herde errichtet, durch den er vermittels direkten Feuers geheizt werden kann. Es ist erforderlich, das Gußeisen von besonders guter Qualität zu wählen, damit es der hohen Temperatur längere Zeit widersteht. Das zu destillierende Material muß in ganz trockenem Zustande eingefüllt werden. Auf den Deckel ist ein zylindrischer Aufsatz geschraubt, der dazu dient, die durch das Feuer aus dem Naphthol entwickelten Dämpfe zu reinigen. Aus diesem zylindrischen Teil gelangen die Dämpfe, um gekühlt zu werden, in einen doppelwandigen Kühler, dessen äußerer Mantel von Wasser umspült wird. Die Enden dieses Kühlrohres sind mit Glasaugen versehen, damit der Vorgang und eventuell eintretende Verstopfungen beobachtet werden können. Das tieferliegende Ende des Kühlrohres ist durch einen auf der Zeichnung nicht ganz deutlichen Hahn derart abgeschlossen, daß nach Belieben das Verflüssigte in eine der beiden vorhandenen Vorlagen

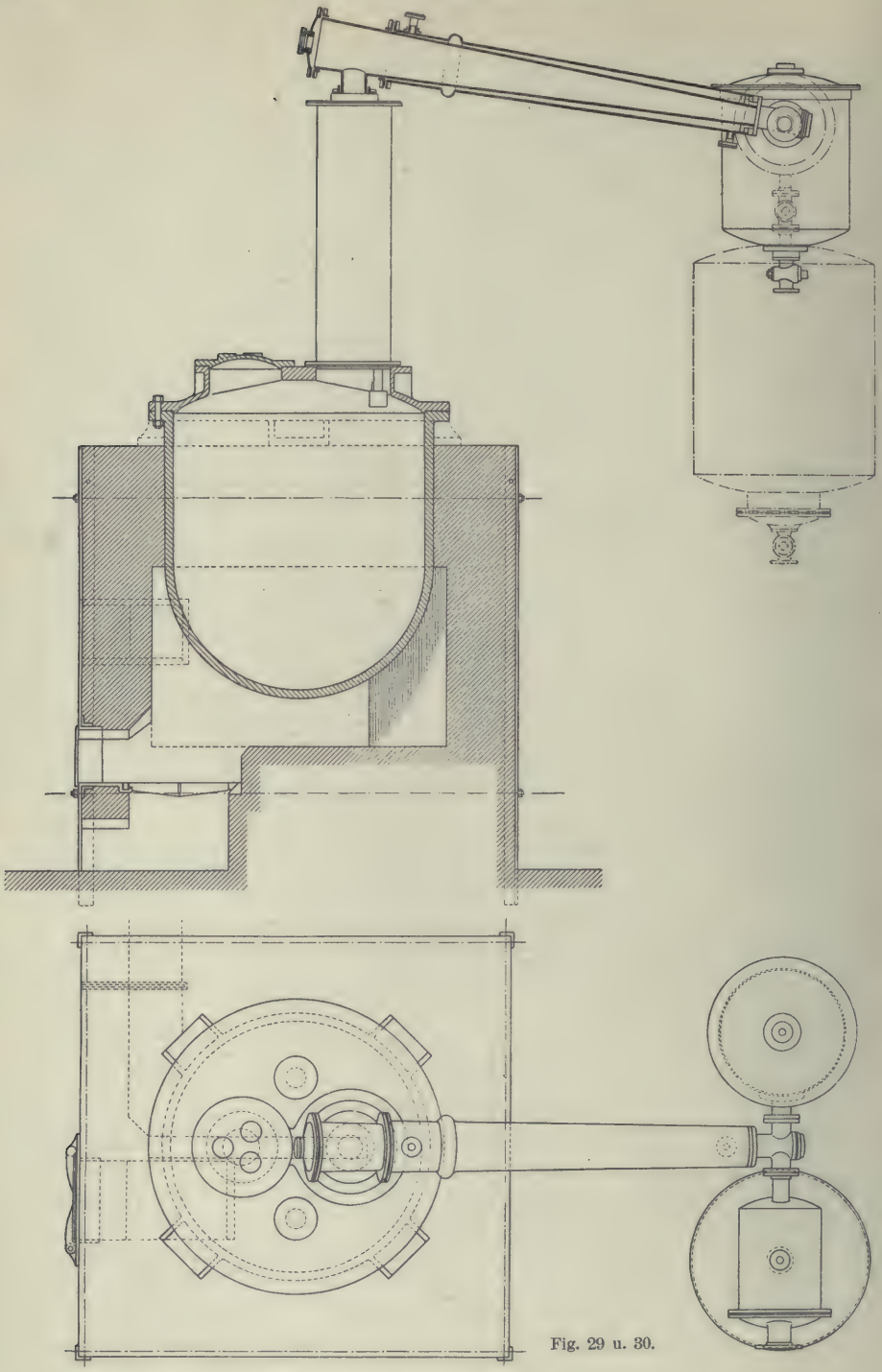
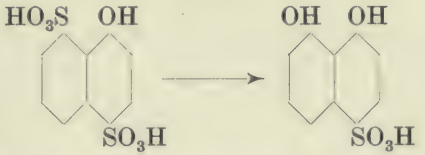


Fig. 29 u. 30.

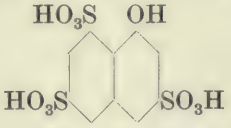
abgelassen werden kann; da es erforderlich ist, den Vorlauf von dem eigentlichen Destillat zu trennen, muß der erstere besonders aufgefangen werden. Die reinen Destillationsprodukte können dann erst in die Hauptvorlage geführt werden. Es geschieht dies nicht direkt, sondern so, daß die Dämpfe zunächst einen horizontalen Zylinder passieren, in welchem sie von etwa mitgerissenen Unreinigkeiten befreit werden. α-Naphthol siedet bei 280°, β-Naphthol bei 285°.

Von der großen Schar der Naphthalinsulfosäuren, die durch Schmelze erhalten sind, seien hier nur einige angeführt, da die Methoden zu ihrer Darstellung nicht sehr voneinander abweichen.

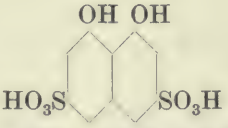
Eine wichtige Dioxynaphthalinsulfosäure entsteht beim Schmelzen der Naphtholdisulfosäure



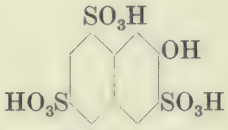
mit 3 T. Ätznatron bei 250° in verschlossenen Gefäßen. Zu einem anderen wichtigen 1, 8-Dioxynaphthalin kommt man über die Trisulfosäure. Mischt man 17,9 T. eines Teiges, der 6,65 T. der Naphtholtrisulfosäure



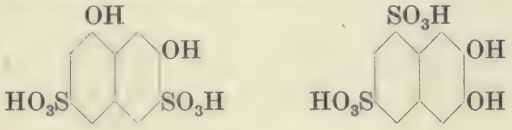
(oder das Äquivalent der Naphthosulfondisulfosäure) enthält bei 100° mit 13,5 T. Ätznatron von 60% NaOH und erhitzt so lange auf 170 bis 220°, bis die Reaktion beendigt ist, was sich durch ein rasches Sinken der stark schäumenden und hochgestiegenen Schmelzmasse zu erkennen gibt, so entsteht die Chromotropsäure:



in einer Ausbeute von 94 bis 96% bei glatter Reaktion. Schmilzt man die β-Naphtholtrisulfosäure



so entsteht ein Gemisch von zwei Isomeren

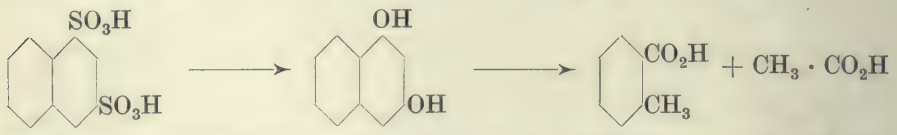


im Verhältnis von etwa 70 : 30%, eine Erscheinung, die bei der Alkalischmelze nicht oft eintritt, da meist nur ein einziger Körper gebildet wird. Ein solches Gemisch zweier Isomeren entsteht auch bei der Schmelze von 2, 4, 6, 8-Naphthalin-tetrasulfosäure.

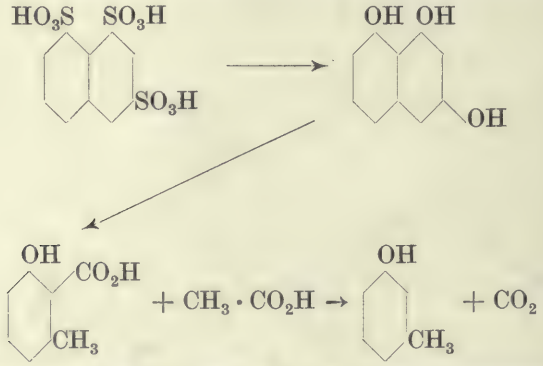
Aus der β-Naphthylamindisulfosäure R bildet sich in der Schmelze bei 260 bis 280° die Amidonaphtholmonosulfosäure R

Die entsprechende Säure entsteht auch aus der G-Säure bei der Schmelze unter gleichen Bedingungen. Gleichermaßen werden Disulfosäuren des Amidonaphthols aus den zugehörigen Trisulfosäuren gewonnen. Die Nigrotinsäure, eine Oxynaphthoesäure, entsteht beim Schmelzen von β-Oxynaphthoedisulfosäure bei 240°. Die COOH-Gruppe wird bei dieser Temperatur unerwarteterweise noch nicht eliminiert, sondern erst die SO_3H-Gruppe:

Bemerkenswert ist, daß die Alkalischmelze beim Naphthalin unter Umständen zu einer Spaltung seines Ringes führen kann. So entsteht — bei hoher Temperatur der Schmelze — aus 1, 3-Naphthalindisulfosäure o-Toluylsäure und Essigsäure, unter intermediärer Bildung des Dioxynaphthalins



aus Trinaphthalinsulfosäure m-Kresol, indem die 1-OH-Gruppe erhalten bleibt und die intermediär gebildete Oxytoluylsäure weiter oxydiert wird:



Gleiche Reaktionen geben Naphthol- und Naphthylaminderivate dieser Säuren. Die Schmelztemperatur liegt hier meist bei etwa 280°. Durch die

zuletzt gegebene Gleichung hat man das m-Kresol zum ersten Male technisch zugänglich gemacht.

Eine historisch wie technisch wichtige Rolle hat die Alkalischmelze bei den Anthracenfarbstoffen gespielt.

Nachdem man zuerst versucht hatte, aus Anthracen durch Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon darzustellen und dieses dann weiter durch Bromierung und folgende Schmelze in Alizarin umzuwandeln, zeigte es sich bald, daß dieser umständliche Weg für die Technik nicht gangbar war, da die Ausbeute an Alizarin ganz ungenügend blieb. Erst durch die von *Caro* gegebene Methode: Darstellung der Anthrachinondisulfosäure und Schmelze derselben, bekam die Alizarinfabrikation allmählich ihre jetzige Bedeutung. Nach *Friedländer*[1] war es auch besonders die Alizarinindustrie, die durch ihren beträchtlichen Verbrauch an Schwefelsäure eine vorteilhafte Rückwirkung auf die Fabrikation rauchender Schwefelsäure ausübte, denn die feste Schwefelsäure mit 45% SO_3 — die in der Alizarinindustrie zur Sulfurierung des Anthrachinons verlangt wurde — ist erst seit dieser Zeit hergestellt worden.

Während man anfänglich das Gemisch der bei der Sulfurierung entstehenden Mono- und Disulfosäuren des Anthrachinons ohne Trennung in der Schmelze verarbeitete, fand man später, daß das Alizarin nur aus der Monosäure entstand, dagegen lieferte die Disäure Trioxyderivate. Es muß also beim Anthrachinon neben dem Ersatz der Sulfogruppe noch eine Oxydation vor sich gehen:

$$C_{14}H_7O_2SO_3H + 2\,NaOH \rightarrow C_{14}H_6O_2(OH)_2 + Na_2SO_3 + H_2.$$

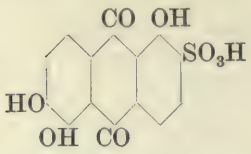
Der so entstehende Wasserstoff reduzierte einen Teil der organischen Verbindungen, was natürlich zur Bildung eines unreinen Alizarins führte. Es war *Koch*, der 1873 diesen Übelstand behob durch Zugabe eines Oxydationsmittels in Form von Kaliumchlorat, so daß die Schmelze nun verlief nach der Gleichung:

$$2\,C_{14}H_7O_2SO_3H + 4\,NaOH + KClO_3 \rightarrow$$
$$2\,C_{14}H_7O_2(OH)_2 + 2\,Na_2SO_4 + KCl + H_2O\,.$$

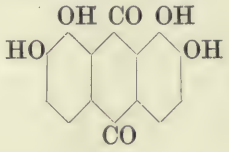
Nach dieser nimmt man auch die theoretische Menge Kaliumchlorat, während das Alkali — wie stets — im Überschuß genommen wird, also etwa auf 1 T. Sulfosäure (in Form des Natriumsalzes) 0,30 T. Chlorat und $2^1/_2$ bis 3 T. Hydrat, letztere gelöst in 6 bis 7 T. Wasser. Die Schmelze, in liegenden gußeisernen Rührwerken vorgenommen, dauert $2^1/_2$ bis 3 Tage bei 160 bis 170° und einem Druck von 3 bis 4 Atm.

Aus den Sulfosäuren des Anthrarufins und Chrysazins entstehen beim Schmelzen mit Alkali ebenso Oxykörper. Erhitzt man 5 k anthrarufindisulfosaures Natron mit 25 k Ätzkali und 25 k Wasser so lange auf 180 bis 210°, bis die Schmelze plötzlich zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, so erhält man die Oxyanthrarufinsulfosäure

[1] Teerfarbenfabrikation **1**, 300.



Geht man mit der Temperatur höher, oder erhitzt man längere Zeit, so werden auch die zweiten Sulfogruppen ersetzt. Schmilzt man so 5 k chrysazindisulfosaures Kalium mit 30 k Ätzkali und 30 k Wasser bei 210 bis 280°, so entsteht das 1, 2, 7, 8-Tetraoxyanthrachinon



Bei der Anthrachinonschmelze wandte man auch zum ersten Male Kalk an, da dieser nicht so stark oxydierend wirkt wie Natron, denn bei der Schmelze von Anthrachinonsulfosäure zu Anthraflavin (oder Isoanthraflavinsäure) z. B. bildet Kali oder Natron stets noch Alizarin bzw. Flavo- und Anthrapurpurin.

Erhitzt man aber 15 k anthrachinonmonosulfosaures Natron mit 15 k gebranntem Kalk, der mit 120 l Wasser zu einem Brei gelöscht war, in einem Druckgefäß unter Umrühren 24 bis 30 Stunden auf 170°, so erhält man ein von höheren Oxyderivaten freies m-Oxyanthrachinon. Ebenso günstig läßt sich die Kalkschmelze bei Anthrachinondisulfosäure usw. verwenden. Bariumoxyd ist auch geeignet an Stelle des Ätznatrons zu treten. Aus 1, 5-amidoanthrachinonsulfosaurem Natrium erhielt man damit bei 6 bis 7stündigem Erhitzen im Autoklaven auf 160 bis 170° das 1, 5-Amidooxyanthrachinon.

Die Kalkschmelze läßt sich auch dann vorteilhaft anwenden, wenn konzentriertes Alkali eine zu energische Wirkung ausübt, wie es etwa beim Schmelzen von α-Anthrachinonmonosulfosäure der Fall ist, welche (analog den früher erwähnten Naphthalinsulfosäuren) hierbei aufgespalten wird unter Bildung von Sulfobenzoesäure bzw. m-Oxybenzoesäure, ein Verhalten, das im Gegensatz zur β-Säure steht, die ja glatt Alizarin gibt. Diese spaltende Wirkung des Ätznatrons wird auch vermieden bei Anwendung einer verdünnteren Lauge, also etwa auf 25 k sulfosaures Kalium 3 k Ätznatron, gelöst in 800 l Wasser. Eine ähnliche Spaltung zeigt das Kaliumsalz der Alizarin-3-sulfosäure, während sich die beiden anderen bekannten Alizarinsulfosäuren normal verhalten unter Bildung der Trioxyderivate.

Esterifizierung.

Die Methoden, welche die Technik zur Herstellung von Estern anwendet, sind den altbekannten Laboratoriumsmethoden ähnlich und weichen von ihnen nur insoweit ab, als die Technik mehr Rücksicht zu nehmen hat auf die Ausbeute und auf das Arbeiten mit großen Quantitäten. Es ist darum hier nicht nötig, speziell einzugehen auf die mannigfaltigen Arten der Esterifizierung.

Die Darstellung der Ester geschieht in Rührgefäßen, die mit Heiz- und Kühlvorrichtung versehen sind. Bei Arbeiten mit flüchtigen Körpern, wie Lösungsmitteln, wird ein Kühler angesetzt. Selten ist die Esterifizierung unter Druck vorzunehmen. Fig. 31 zeigt ein tönernes Rührwerksgefäß für die Esterifizierung mit Salzsäure. Bei der Erzeugung von Essigäther verbindet man das Reaktionsgefäß, eine Destillierblase, sogleich mit der festaufsitzenden Kolonne, in der das aus Ester, Säure, Alkohol und Wasser bestehende Destillat fraktioniert wird. Das mittlere Gefäß (Fig. 32) dient zur Entsäuerung des Esters, der dann nach Passierung des Kühlers in zwei mit Rührwerken versehene Vorlagen fließt, in denen Wasser und Alkohol zurückgehalten werden. Der so gereinigte Rohester ist dann noch zu rektifizieren.

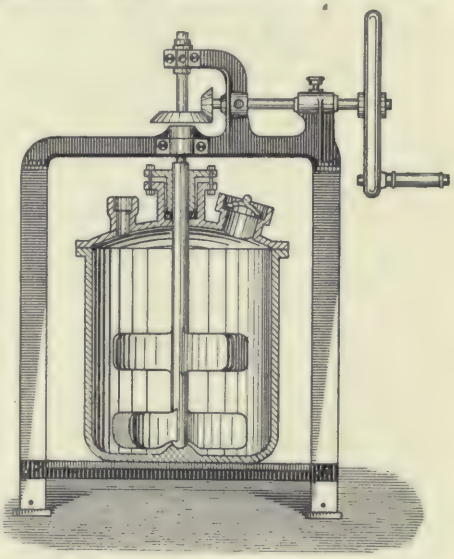


Fig. 31.

Die Isolierung der Ester richtet sich nach ihren Eigenschaften und kann deshalb auf mannigfache Art geschehen, durch Extraktion mit Lösungsmitteln, Destillation im Vakuum usw., es werden also auch hier die Methoden des Laboratoriums angewandt.

Ester anorganischer Säuren.

Die Salpetersäureester des Glycerins und der Cellulose sind für zwei große Industrien — für die Sprengstoffindustrie und die Celluloidfabrikation — so wichtig, daß die Einzelheiten ihrer Darstellung in den Zusammenhang der

Schilderung dieser Betriebe gehört. Sie werden hier nur der Vollständigkeit wegen kurz erwähnt.

Von den Estern der niederen Alkohole werden nur Äthyl- und Amylnitrit, also Ester der salpetrigen Säure, in geringem Umfang zu pharmazeutischen Zwecken verwandt. Das Äthylnitrit entsteht, wenn man zu 200 g Natriumnitrit, gelöst in Wasser, 150 g Alkohol fügt und dann bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Salzsäure zugibt. Das entbundene, gasförmige

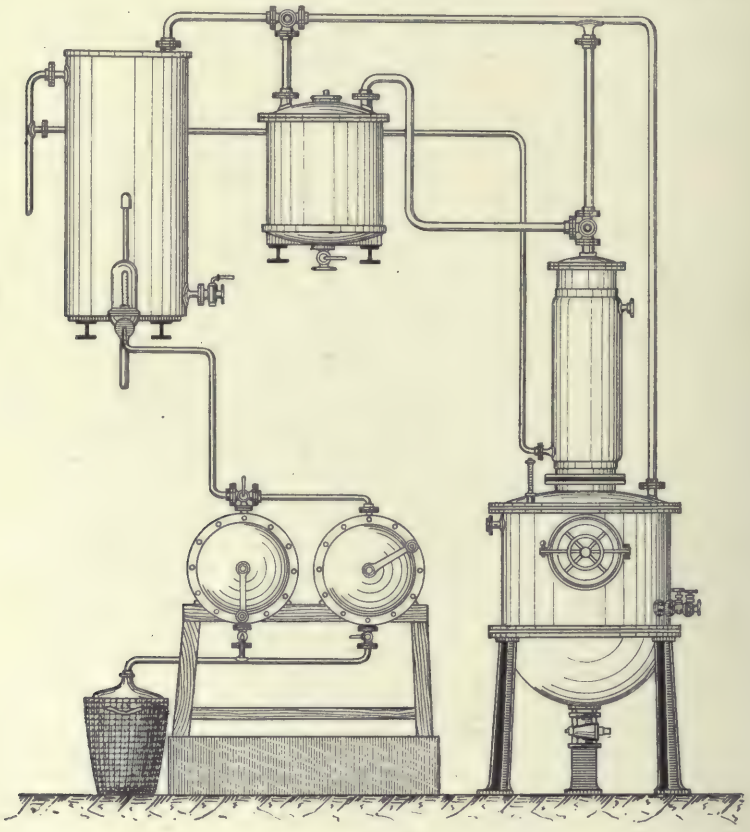


Fig. 32.

Äthylnitrit wird in Alkohol aufgefangen. Diese Lösung ist ein Reizmittel. Ebenso bildet sich Amylnitrit, das zur Parfümierung und auch zur Herstellung einiger Farbstoffe dient.

Die Salpetersäureester des Glycerins werden technisch dargestellt durch Behandeln von reinem Glycerin mit sog. „Nitriersäure", d. i. einem Gemisch von 2—3 Teilen rauchender Salpetersäure und 4—5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 28—30°. Mit einem ähnlichen Nitriergemisch erhält man aus Cellulose Salpetersäureester. Je nach der Stärke der Säure, der Temperatur und Dauer der Reaktion kann man eine

oder mehrere Nitrogruppen in das Glycerin und die Cellulose einführen. Auch vom chlorierten Glycerin hat man technisch Salpetersäureester dargestellt.

Läßt man konzentrierte Schwefelsäure bei höherer Temperatur, etwa 100°, auf Methyl- oder Äthylalkohol einwirken, so erhält man die sauren Schwefelsäureester. Weniger gut lassen sich so höhere Homologe darstellen, da sich diese Alkohole unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzen bei Einwirkung der konzentrierten Säure. Es ist nun bemerkenswert, daß man alle Ätherschwefelsäuren bequem und in sehr guter Ausbeute erhält, wenn man an Stelle der wasserhaltigen Säure anhydridhaltige nimmt, bei der in der Kälte, auch bei höheren Alkoholen, glatte Reaktion eintritt. Zur Darstellung des amylschwefelsauren Natriums $C_5H_{11}O \cdot SO_3Na$ verfährt man demnach folgendermaßen: 90 Teile Amylalkohol werden unter Eiskühlung mit 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in einem Rührkessel gemischt und dann unter fortwährendem Kühlen 100 Teile 80 proz. Oleum oder eine entsprechende Menge eines schwächeren Oleums langsam eingetragen, so daß keine Temperaturerhöhung entsteht. Alsdann läßt man die Mischung unter Wasserkühlung in der Kälte 12 Stunden stehen, wobei keinerlei Zersetzung eintritt. Das Reaktionsgemisch wird nun auf Eis gegossen und mit Wasser verdünnt; man erhält eine klare, fast farblose Lösung. Diese wird kalt mit Kreide oder Kalk neutralisiert, filtriert, das Filtrat mit Soda in das Natriumsalz übergeführt und die Lösung alsdann im Vakuum zur Trockne verdampft. Letzteres ist erforderlich, um ein absolut reines Produkt und eine vollständige Ausbeute zu erzielen. Aus der angewandten Menge Amylalkohol erhält man so 200 Teile amylschwefelsaures Natrium, eine fast theoretische Ausbeute. Ersetzt man den Amylalkohol durch seine Homologen, Methylalkohol usw., so entstehen ebenfalls die homologen Ester.

Der neutrale Methylester der Schwefelsäure

$$SO_2 \begin{matrix} O \cdot CH_3 \\ O \cdot CH_3 \end{matrix}$$

hat als Methylierungsmittel wegen seiner energischen Wirkung große Bedeutung und hat das Methyljodid, das früher zu diesem Zweck fast allein diente, auf vielen Gebieten verdrängt, da er viel billiger ist und wegen seines hohen Siedepunktes — 188° — das Arbeiten in offenen Gefäßen erlaubt. Er wird hergestellt, indem 400 Teile rauchender Schwefelsäure von 25% SO_3 unter gutem Rühren und Kühlung bei 30 bis 40° in 100 Teilen Methylalkohol eingetragen werden. Das Reaktionsgemisch wird dann bei etwa 20 mm im Vakuum destilliert (bei gewöhnlichem Druck findet starke Zersetzung statt); der überdestillierte Ester wird mit verdünnter Sodalösung gewaschen und kann zu weiterer Reinigung nochmals im Vakuum destilliert werden.

Nach einem anderen Verfahren erhält man das Dimethylsulfat durch Einleiten von gasförmigem Schwefelsäureanhydrid in den wasserfreien Alkohol, bei welcher Reaktion aber sorgfältigst Wasser, überschüssiges Schwefel-

säurehydrat, Salzsäure, sowie jede andere Verunreinigung fernzuhalten ist. Es bildet sich hier durch einfache Addition zuerst der saure Ester:

$$CH_3 \cdot OH + SO_3 \rightarrow SO_2\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}$$

der bei darauffolgender Destillation im Vakuum Schwefelsäure abspaltet:

$$2\,SO\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix} \longrightarrow SO_2\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} + H_2SO_4\,.$$

Man destilliert demnach in 10 k wasserfreien Methylalkohol unter guter Kühlung und beständigem Rühren 25 k Schwefelsäureanhydrid langsam ein und leitet die Operation so, daß die Temperatur des Gemisches stets unter 0° bleibt, am besten zwischen —5 und —10°. Das Reaktionsgemisch wird dann direkt im Vakuum destilliert. Die Ausbeute beträgt 19 k, ist also fast quantitativ. Ebenso erhält man aus 10 k Äthylalkohol und 17,4 k Anhydrid bei —10 bis —20° 7 bis 8 k Diäthylsulfat, entsprechend 50% der Theorie.

Zu gemischten Estern kommt man durch Einwirkung von Alkylschwefelsäurechlorid auf Alkohole. So entsteht bei langsamem Zutropfen von 145 Teilen Äthylschwefelsäurechlorid $SO_2(OC_2H_5)Cl$ zu 124 Teilen Guajacol, gelöst in 300 Teilen Wasser und 40 Teilen Ätznatron der Schwefelsäureguajacyläthylester

$$SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_6H_4 \cdot OCH_3\end{matrix}$$

Die gleiche Reaktion geben andere Phenole und die homologen Alkylschwefelsäurechloride.

Interessante und auch technisch wichtige Ester der schwefligen Säure entstehen bei Einwirkung eines großen Überschusses von Natriumbisulfit auf viele Oxynaphthaline, Naphthylamine und gewisse Phenole. Diese Körper entstehen nach der Gleichung:

$$ROH + Me_2SO_3 \rightarrow ROSO_2Me + MeOH$$
$$\text{oder } ROH + MeHSO_3 \rightarrow ROSO_2Me + H_2O\,,$$

wobei im ersteren Falle die entstehende Base zweckmäßig durch schweflige Säure zu neutralisieren ist. Erhitzt man so Resorcin mit der fünffachen Menge Bisulfitlösung von 40° Bé, bis eine weitere Abnahme des Resorcins nicht zu erkennen ist, auf dem Wasserbade, so erhält man nach dem Zersetzen des überschüssigen Bisulfits mit Salz- oder Schwefelsäure eine Lösung des in Wasser sehr leicht löslichen Esters. Gleiche Ester entstehen so aus 1, 4-Naphtholsulfosäure, 1, 8-Dioxynaphthalin, 1, 8-Amidonaphthol usw., und zwar kann bei dieser Reaktion sowohl die Hydroxyl- wie die Amidogruppe in das esterifizierte Hydroxyl übergehen. Da sie durch Erhitzen mit Ammoniak unter Austausch der esterifizierten Hydroxylgruppe gegen den Amidorest in Amine übergehen, stellen sie technisch wichtige Zwischenprodukte dar, indem sie den Übergang von den Amidoverbindungen zu den entsprechenden

Oxyverbindungen, wie auch umgekehrt vermitteln, was sich durch folgendes Schema veranschaulichen läßt:

$$\text{Oxykörper} \underset{+\text{ Alkali}}{\overset{+\text{ Bisulfit}}{\rightleftharpoons}} \text{Schwefligsäureester} \underset{+\text{ Ammoniak}}{\overset{+\text{ Bisulfit}}{\rightleftharpoons}} \text{Amidokörper.}$$

Ester der Phosphorsäuren sind wenig zu technischen Zwecken verwandt worden. Gibt man zu einer wässerigen, mit Eis gekühlten Lösung von Isoeugenol in überschüssiger Natronlauge unter Umschütteln allmählich in kleinen Portionen Phosphoroxychlorid und sorgt durch beständige Zugabe von Natronlauge dafür, daß die Flüssigkeit die alkalische Reaktion behält, so entsteht der Isoeugenolphosphorsäureester, der zur Darstellung des Vanillins verwandt wird.

Eine Salicylmetaphosphorsäure soll entstehen, wenn 150 k Salicylsäure mit 78 k Phosphorpentoxyd im Rührwerkskessel 2 Stunden auf 90° in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt werden.

Das Guajacolphosphit

$$P(OC_6H_4 \cdot OCH_3)_3$$

bildet sich, wenn 100 Teile Guajacol mit der äquivalenten Menge Ätznatron in verdünnt alkoholischer Lösung und unter Kühlung mit 450 Teilen Phosphoroxychlorid zusammengebracht werden.

Nach *Ulzer* und *Batik* wird die Distearylglycerinphosphorsäure dargestellt, indem in 100 g eben geschmolzenes Distearin 11,34 g Phosphorpentoxyd eingetragen und langsam unter Vermeidung einer bedeutenden Erwärmung und ständigem Rühren 1,44 g Wasser zugetropft werden. Hierauf wird noch einige Zeit am Wasserbade erwärmt, wonach die nur ganz wenig gefärbte Distearylglycerinphosphorsäure in nahezu theoretischer Ausbeute gebildet wird.

$$2\,C_3H_5\begin{cases}O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}\\O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}\\OH\end{cases} + P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,C_3H_5\begin{cases}O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}\\O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}\\O\\PO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{cases}$$

In gleicher Weise entstehen so Dibrom- und Dijodstearinsäurediglyceridphosphorsäureester, die als Fettemulgierungsmittel Verwendung finden sollen.

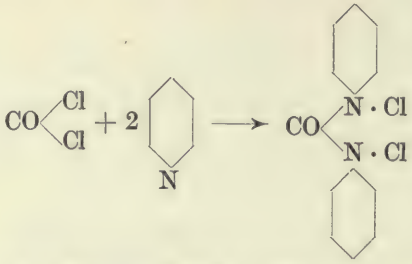
Ester der organischen Säuren.

Zu den Estern der Kohlensäure kommt man beim Behandeln von Phenolaten mit Phosgen:

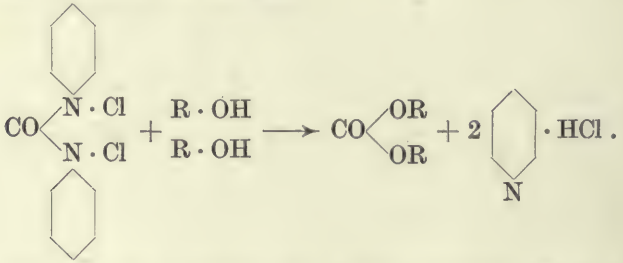
$$2\,C_6H_5ONa + COCl_2 \rightarrow CO(OC_6H_5)_2 + 2\,NaCl,$$

natürlich kann man auch von den Phenolen selbst ausgehen; es ist aber vorteilhafter, die freiwerdende Salzsäure zu binden, was bei Anwendung der Natriumverbindungen geschieht.

Ein anderer Weg zur Darstellung von Kohlensäureestern führt über die interessanten Verbindungen, die Phosgen und manche seiner Derivate mit Pyridin geben. Läßt man nämlich Phosgen oder Perchlormethylformiat (oder Hexachlordimethylcarbonat) auf Basen der Pyridinreihe in trockener ätherischer Lösung einwirken, so erhält man nach der Gleichung für Phosgen die Verbindung:



Ähnlich verläuft die Wirkung der Derivate. Die entstandenen Körper sind ziemlich beständig, wenn Wasser von ihnen ferngehalten wird (mit dem sie Kohlensäure und Pyridinchlorhydrat geben). Bringt man sie mit Alkoholen, Phenolen oder phenolartigen Derivaten zusammen, so geben sie glatt Kohlensäureester nach der Gleichung



Zum Phenolcarbonat gelangt man folgendermaßen: Zu 31 k α-Lutidinchlorcarbonyl — erhalten durch Vereinigung von 9,9 k Perchlormethylformiat $[CO(O \cdot CCl_3)Cl]$ mit 21,4 k α-Lutidin —, das in etwa 100 l Toluol suspendiert ist, läßt man unter Abkühlen und Umrühren eine Lösung von 18,8 k Phenol fließen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Auch bei der Estergewinnung aus Säure und Alkohol erweist sich das Pyridin als reaktionsbefördernd, doch gelingt es nicht immer, etwa entstehende Pyridinadditionsprodukte zu isolieren.

Ester der Ameisensäure entstehen nach *Béhal* leicht, wenn die gemischten Anhydride der Ameisensäure mit aliphatischen Säuren $RCO \cdot O \cdot CHO$ (erhalten durch Vermischen von wasserfreier Ameisensäure mit dem wasserfreien Anhydrid der entsprechenden Säure) mit Alkoholen zusammengebracht werden, nach der Gleichung:

$$RCO \cdot O \cdot CHO + R_1OH \rightarrow RCO \cdot OH + HCO \cdot OR_1,$$

wobei also die zweite Komponente wieder in Säure übergeführt wird. Caprylformiat bildet sich so, wenn zu Caprylalkohol etwas mehr wie die molekulare

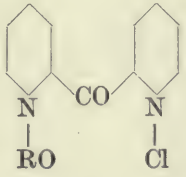
Menge von z. B. Ameisenessigsäureanhydrid gebracht wird. Da die Reaktion sehr heftig ist, muß für gute Kühlung gesorgt werden. Aus dem Reaktionsprodukt geht beim Destillieren zuerst die Essigsäure über, während das Caprylformiat aus den höher siedenden Anteilen durch Rektifikation gewonnen wird. Gleichermaßen lassen sich Methyl-, Äthyl-, Benzylformiat usw. bereiten. Glycerindiformiat, Diformin, bildet sich beim Zusammenbringen von 1 k 100proz. Ameisensäure mit 0,4 k hochprozentigem Glycerin. Erhitzt man dieses Gemisch erst auf 100°, so geht verdünnte Ameisensäure über, bis bei einer Temperatur von 140° das Diformin zurückbleibt.

Den Chlorameisensäureäthylester erhält man mit Hilfe des Dimethylanilins als Katalysator nach folgendem Verfahren: In 60 Teile absolutem Alkohol, zu dem 1210 Teile Dimethylanilin gesetzt sind und den man mit dem gleichen Volumen trockenem, alkoholfreiem Äther verdünnt hat, leitet man unter Rühren und Kühlen 990 Teile Phosgen ein. Nachdem das Gemisch etwa 3 Stunden gestanden hat und der Geruch des Phosgens verschwunden, sowie das salzsaure Dimethylanilin abgeschieden ist, kann man die Reaktion als beendet ansehen und erhält den Chlorameisensäureäthylester nach Waschen mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure fast in quantitativer Ausbeute:

$$C_2H_5OH + COCl_2 \rightarrow Cl \cdot CO \cdot OC_2H_5 + HCl\,.$$

Das Dimethylanilin hat hier also den Zweck, die gebildete Salzsäure unschädlich zu machen für den weiteren Verlauf der Reaktion.

Geht man nicht vom Phosgen selbst aus, sondern von aliphatischen oder aromatischen Kohlensäureestern, so erhält man mit ihnen und Pyridin Körper der Formel

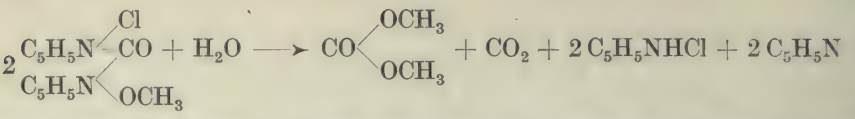


die durch Wasser zersetzt werden und mit Alkoholen und Phenolen einfache oder gemischte neutrale Kohlensäureester geben, und zwar auch mit aromatischen Alkoholen (wie etwa Benzylalkohol):

$$\begin{matrix} C_5H_5N \\ C_5H_5N \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} OR \\ CO \\ Cl \end{matrix} + R_1OH \longrightarrow CO\!\!\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OR_1 \end{matrix} + C_5H_5N + C_5H_5N \cdot Cl,$$

während die Dichlorpyridincarbonylverbindung bei aromatischen Alkoholen nur chlorierend wirkt. Bringt man 2 Mol. der obigen Verbindung mit 1 Mol. Wasser zusammen, so entsteht ein symmetrischer Ester der Kohlensäure. Gibt man also zu dem Kondensationsprodukte aus Chlorkohlensäuremethylester und Pyridin, in Xylol suspendiert, Wasser, so findet unter heftigem Auf-

schäumen Verflüssigung des Carbonylderivates statt und man erhält nach der Gleichung

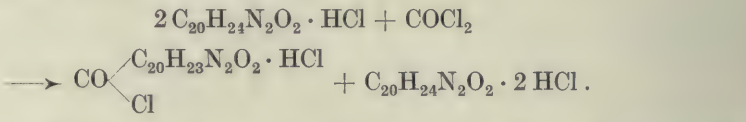


$$2\,\begin{matrix} C_5H_5N \\ C_5H_5N \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown CO \\ \diagup OCH_3 \end{matrix} + H_2O \longrightarrow CO\!\!\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} + CO_2 + 2\,C_5H_5NHCl + 2\,C_5H_5N$$

glatt Dimethylcarbonat. Ebenso leicht erhält man nach dieser Methode den Diphenylester usw. Man sieht, daß diese Methode vieler Variationen fähig ist.

Man kann das Pyridin (und seine Derivate) auch durch Pyrazolonderivate ersetzen, wie Antipyrin, deren Carbonylderivate mit Alkoholen und Phenolen Chlorkohlensäureester liefern. Es sei noch bemerkt, daß man am besten mit einem größeren Überschuß an Phosgen arbeitet, da dieses sehr flüchtig ist.

Auch Chinin bildet mit Phosgen leicht einen Kohlensäureester, wenn man z. B. 36,05 k wasserfreies, salzsaures Chinin (2 Mol.) in 200 k Chloroform löst und in die Lösung unter Kühlung 4,9 k Phosgen (1 Mol.) oder auch einen Überschuß des letzteren einleitet:

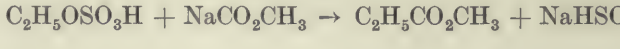


$$2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + COCl_2$$

$$\longrightarrow CO\!\!\begin{matrix} \diagup C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot HCl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2\,HCl\,.$$

Ebenso reagieren andere Chinaalkaloide. Geht man von Chlorkohlensäurealkylestern aus und arbeitet in alkalischer Lösung, so erhält man die entsprechenden Chininalkylkohlensäureester. Diese Kohlensäureester haben im Gegensatz zu den Alkaloiden keinen bitteren Geschmack mehr, und man hat die Überführung von anderen stark schmeckenden oder riechenden Körpern, wie Menthol, Borneol, Carvacrol, Guajacol, Eugenol, Gaultheriaöl in Kohlensäureester mit Erfolg angewandt zur Darstellung geruch- und geschmackloser Derivate aus ihnen. Aus Menthol, das in Toluol gelöst und mit 1 Mol. Natrium am Rückflußkühler erhitzt ist, bis alles Natrium verbraucht ist, erhält man beim Einleiten von 1 Mol. Phosgen Mentholcarbonat, das geruch- und geschmacklos ist.

Einige der Ester der niederen Alkohole und Säuren werden viel verwandt, da sie einen angenehmen Geruch oder Geschmack haben, als Zusätze in der Likör- und Parfümindustrie. Wichtig für Getränke ist, daß sie durch die Enzyme des Speichels nicht verseift werden, denn manche ihrer Komponenten, wie Buttersäure, haben einen sehr unangenehmen Geschmack oder Geruch. So hat Amylacetat einen birnenartigen, Buttersäureäthylester einen ananasartigen Geruch, Isovaleriansäureisoamylester (Äpfelöl) einen äpfelartigen Geruch. Sie werden hergestellt aus den entsprechenden Alkoholen und Säuren durch Zusatz von Schwefelsäure und Erhitzen dieses Gemisches. Auch aus den Schwefelsäureestern und Natriumsalzen der Säuren gewinnt man sie, z. B.:



$$C_2H_5OSO_3H + NaCO_2CH_3 \rightarrow C_2H_5CO_2CH_3 + NaHSO_4\,.$$

Der hier entstehende Äthylester wird pharmazeutisch angewandt. Wie man sieht, dient also hier ein Ester — der der Schwefelsäure — zur Erzeugung anderer, ein Verfahren, das *Krafft* und *Roos* besonders mittels aromatischer Sulfosäureester ausführen. Erhitzt man nämlich nach ihnen Säuren mit diesen Körpern, so erhält man die Ester und freie Sulfosäure, die man wieder in ihren Ester verwandelt und so im Kreisprozeß von neuem anwendet — im Gegensatz zu der eben gegebenen Gleichung, nach der man immer ein Natriumsalz der Schwefelsäure erhält.

So zerfällt Benzolsulfosäureester beim Erhitzen mit Essigsäure auf 140 bis 150° in Essigsäureäthylester und Benzolsulfosäure:

$$C_6H_5SO_2 \cdot OC_2H_5 + CH_3COOH \rightarrow CH_3CO \cdot OC_2H_5 + C_6H_5SO_3H.$$

Fügt man nun von Anfang an zu einer passend erhitzten Sulfosäure einen Alkohol und Säure hinzu, dann entsteht zunächst der Ester dieser ersteren, und hierauf erfolgt im Sinne obiger Gleichung unverweilt durch die anwesende Säure Umsetzung zu Sulfosäure und Ester der zugegebenen Säure.

Läßt man beispielsweise eine Mischung von Essigsäure und Äthylalkohol zu β-Naphthalinsulfosäure, die auf etwa 115 bis 135° erhitzt ist, in kontinuierlichem Strome zufließen, so enthält das Destillat Essigsäureäthylester und Wasser neben Essigsäure und Alkohol, während die Sulfosäure immer wieder regeneriert wird. Es treten bei dieser Esterbildung die beiden folgenden Umsetzungen ein:

$$C_{10}H_7SO_2OH + C_2H_5OH \rightarrow C_{10}H_7SO_2OC_2H_5 + H_2O,$$
$$C_{10}H_7SO_2 \cdot OC_2H_5 + CH_3CO_2H \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + C_{10}H_7SO_3H.$$

Dem mit Hilfe des Sulfosäureprozesses in kontinuierlichem Betriebe gewonnenen rohen Ester sind außer Wasser und Alkohol noch Essigsäure beigemischt, weshalb er unter Benutzung bekannter Reagenzien weiter verarbeitet werden muß. Äthyläther tritt bei Verwendung äquivalenter Mengen Säure und Alkohol stets in nur geringem Maße auf; nachweisen und nötigenfalls auch beseitigen läßt er sich durch Destillation des vorgereinigten Esters im Kolonnenapparat.

Genau so erhält man auch Ester anderer Säuren: durch Zufließenlassen von einer Mischung von Buttersäure und Äthylalkohol etwa zu β-Naphthalinsulfosäure bei 125 bis 135° entsteht der Buttersäureäthylester.

Bei Darstellung höher siedender Ester kann man in mehr oder weniger verdünntem Raum arbeiten, so daß die Produkte vollständig überdestillieren und auch hier kontinuierlicher Betrieb möglich ist; flüssige Säuren läßt man in Mischung mit den Alkoholen einfließen, feste gibt man gesondert zu.

Ebenso wie die Alkohole reagieren auch die Phenole meist leicht mit den Säuren.

Um das Resorcinmonoacetat darzustellen, werden 10 k Resorcin mit einem Gemisch von 2,2 l Essigsäureanhydrid und 1,8 l Eisessig etwa $1^1/_2$ Stunde bei 40° digeriert, und dann die Lösung noch 1 Stunde bei 45° gehalten. Hierauf wird das überschüssige Anhydrid durch vorsichtigen Wasserzusatz zerstört

und der Eisessig unter vermindertem Druck und im Kohlensäurestrom vollständig abdestilliert. Im Rückstand befindet sich reines Resorcinmonoacetat. (Durch Reaktion von Essigsäure auf Resorcin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht ein unverseifbares Isomeres des Resorcinacetats.) Es ist zweckmäßig, bei der Darstellung des Acetats etwas mehr als 1 Mol. Anhydrid zu nehmen, da sonst leicht ein Teil des Resorcins unverändert bleibt. Steigt man zu stark mit der Temperatur, so bildet sich etwas Diacetat, hingegen bildet sich auch bei stärkerem Überschuß von Anhydrid unter 45° kein Diacetat. Das gleiche Ergebnis wird mittels Acetylchlorid erhalten, wenn man z. B. folgendermaßen verfährt: 5 k Resorcin werden in 7,5 l Eisessig gelöst und bei 25° mit 3,5 l Acetylchlorid behandelt, wobei gut gekühlt werden muß; zum Schluß erwärmt man noch 1 Stunde auf 40° und verarbeitet die Masse wie vorher. Ebenso entsteht Pyrogallolmonoacetat.

Zum Pyrogalloltriacetat gelangt man am besten, wenn 200 Teile Pyrogallol mit 500 Teilen Essigsäureanhydrid und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht werden, wobei unter lebhafter Wärmeentwicklung Lösung stattfindet. Innerhalb kurzer Zeit scheidet sich dann das Triacetat ab. Ebenso reagiert eine Mischung von 80 Teilen Pyrogallol mit 200 Teilen Anhydrid und 1 Teil Salzsäure. Auch mit Phosphorsäure erhält man das gleiche Resultat. Beim Eugenol und Isoeugenol sind auch noch andere Kondensationsmittel, wie Natriumacetat, Chlorzink und Pyridin angewandt worden. Bringt man so in ein Gemisch von 100 Teilen Isoeugenol (oder Eugenol) und 80 Teilen Anhydrid unter Rühren eine heiß bereitete Lösung von 5 Teilen frisch geschmolzenem Natriumacetat in 10 Teilen Eisessig und läßt 1 bis 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so entsteht das Monoacetat der Verbindung. Beim Arbeiten mit Chlorzink bringt man zu denselben Mengen Eugenol und Anhydrid eine heiß bereitete Lösung von 5 Teilen Chlorzink in 10 Teilen Eisessig unter Rühren. Die Reaktion ist hier nach kurzer Zeit beendet. Mit Pyridin schließlich geht man so vor, daß in dasselbe Eugenol-Anhydridgemisch unter Kühlung und Rühren 60 k wasserfreies Pyridin langsam zugefügt wird, wonach die Reaktion bald zu Ende ist. Mittels dieser Kondensationsmittel gelangt man hier in der Kälte (also unter Ersparnis von Feuerung und Vereinfachung der Apparatur) schneller und glatter zum Ziel, als wenn man ohne diese arbeitet.

Das Anthrapurpurindiacetat kann man herstellen, indem man 5 Teile Anthrapurpurin mit 10 Teilen Eisessig und 3 Teilen Phosphoroxychlorid 1 bis 2 Stunden erwärmt; auch mit Eisessig und Acetylchlorid oder mit Anhydrid entsteht es.

Eine interessante Methode zur Darstellung unvollständig acetylierter Polyhydroxylverbindungen aus höher hydroxylierten besteht darin, letztere mit dem entsprechenden Hydroxylderivat zusammenzubringen, wobei sich die Acetylgruppen gleichmäßig über die Gesamtmenge der vorhandenen Hydroxyle verteilen.

Bringt man demnach 1 Teil Triacetin mit der gleichen Gewichtsmenge Glycerin mehrere Stunden auf etwa 200°, so tritt alsbald eine gegenseitige

Einwirkung der Stoffe ein, und nach Vollendung der Umsetzung hat man in der Hauptsache Monoacetin, neben etwas Tri- und Diacetin. Aus 2 Teilen Resorcin und 3 Teilen Resorcindiacetat erhält man beim Erhitzen auf 170° während 2 Stunden das Monoacetat in fast reinem Zustande. Dieselbe Reaktion läßt sich bei anderen Acetylverbindungen anwenden.

Eine immer größere Wichtigkeit erhalten die Essigsäureester der Cellulose (auch wohl Formylester). Sie werden dargestellt durch Einwirkung der bekannten Acetyliermittel, Anhydrid plus Schwefelsäure, oder Acetylchlorid plus Eisessig (oft unter Zusatz noch anderer Katalysatoren, wie Nitrobenzol, Salzsäure usw.) auf Baumwolle oder Papier, die dadurch ihre faserige Struktur vollkommen verliert und in mehr oder weniger acetylierte Derivate übergeht, die in Äther-Alkohol, Chloroform, Aceton, Acetylentetrachlorid löslich sind und sich vorzüglich eignen zur Herstellung von Filmunterlagen und Celluloidersatz.

Ein als Triacetat bezeichnetes Produkt entsteht, wenn 2 Teile rohe Cellulose ohne weitere Vorbereitung in ein Gemisch von 8 Teilen Eisessig und 0,2 Teilen Schwefelsäure, welches mit der gleichen Menge Eisessig oder einem anderen Lösungsmittel verdünnt ist, eingetragen werden. Man überläßt das Gemisch sich selbst, wobei die Cellulose allmählich erweicht und nach 12 bis 24 Stunden in Lösung geht, während die Temperatur sich mit fortschreitendem Prozesse erhöht, auch bis auf 40 oder 50° steigen kann, jedoch besser durch Außenkühlung auf Zimmertemperatur gehalten wird. Das Reaktionsgemisch stellt alsdann eine klare, farblose, sirupdicke Flüssigkeit dar, welche, in dünnem Strahle in Wasser gegossen, zu walzenförmigen, wasserreichen, aber vollständig harten Gebilden erstarrt, die nach dem Trocknen dicke und vielfach gekrümmte, harte Fäden bilden. Das so dargestellte Acetat ist in Alkohol unlöslich. Unterbricht man aber den Acetylierungsprozeß, wenn eine Probe des mit Wasser ausgefällten Niederschlages sich in warmem Alkohol löst, so erhält man eine alkohollösliche Acetylcellulose. Dieser Punkt wird etwa nach 10 Stunden erreicht.

Wohl acetyliert die Cellulose in Gegenwart von Katalysatoren, wie Pyridin oder Chinolin, mit Acetylchlorid, indem er noch Aceton, Nitrobenzol oder Naphthalin als indifferente Lösungsmittel für die Celluloseester zusetzt. So acetyliert er 10 k geschnittene Papiermasse mit einer Lösung von 20 l Pyridin in 60 l Nitrobenzol und 20 l Acetylchlorid im Rührwerk bei 80 bis 90° während 2 Stunden.

Da man bei Gewinnung des Celluloseesters die angewandten teuren Acetylierungsmittel immer verliert, durch Fällung des Acetats aus seiner Lösung mit Wasser oder Alkohol, ist vorgeschlagen worden, die Acetylierung in Gegenwart von solchen indifferenten organischen Mitteln, in denen Acetylcellulose unlöslich ist, vorzunehmen. Als solche können Benzol, seine Homologen, Chlor-, Dichlorbenzol, Benzylchlorid, Essigsäureester und andere dienen, wobei man die Cellulose vor der Reaktion mit Wasser durchfeuchtet. Eine chloroformlösliche Acetylcellulose entsteht nach diesem Verfahren, wenn 100 Teile entfettete Baumwolle mit 3proz. Schwefelsäure

durchtränkt werden, die feuchte Masse bis auf ein Gewicht von 150 Teilen abgeschleudert und hierauf so lange an der Luft liegen gelassen wird, bis durch Verdunstung das Gewicht auf 110 bis 115 Teile gesunken ist. Die Baumwolle wird nun in ein Gemisch von 400 Teilen Acetylchlorid und 1500 Teilen Benzol eingetragen; das Gemisch wird unter Umschütteln mehrere Stunden auf 60 bis 70° erwärmt, wodurch unter Entweichen von Salzsäure die Baumwolle sich allmählich in den Ester verwandelt. Bei mercerisierter Baumwolle verfährt man folgendermaßen: 100 Teile gereinigte, lose Baumwolle werden durch Behandeln mit Natronlauge mercerisiert, durch Auswaschen von Alkali befreit, bis zu einem Wassergehalt von etwa 30% abgepreßt und dann in eine Mischung von 600 Teilen Essigsäureanhydrid, das 0,25% konzentrierte Schwefelsäure enthält, und 1800 Teilen Benzol eingetragen. Nunmehr wird die Masse am Rückflußkühler auf 70 bis 75° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine herausgenommene Probe sich in Chloroform vollständig auflöst. Die acetylierte Cellulose wird durch Abpressen oder Abschleudern und Auswaschen von der anhängenden Flüssigkeit befreit und getrocknet. Sie ist löslich in Chloroform, Anilin, Eisessig und heißem Nitrobenzol, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Äther. Wendet man ein schwefelsäurereicheres Essigsäureanhydrid an, so erfolgt die Acetylierung schon bei niedrigerer Temperatur.

Die bei Darstellung der Celluloseester verwandten Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phenol- und Naphtholsulfosäuren, Sulfinsäuren, Phosphoroxychlorid und Dimethylsulfat sind selbst starke Säuren oder bilden solche während des Acetylierungsprozesses. Diese stark sauren Körper wirken aber auf die gebildeten Ester allmählich zersetzend ein, derart, daß beispielsweise bei Anwendung von Schwefelsäure zur Herbeiführung der Acetylierung diese Zersetzung so groß ist, daß die gebildeten zunächst viscosen Lösungen der Ester sehr rasch — schon nach wenigen Stunden — unter dem Einfluß der Säure dünnflüssig werden. Dadurch verlieren die zuerst gebildeten Ester und Lösungen ihre für die Darstellung von Fäden, Films und Celluloidmassen wertvollen viscosen Eigenschaften.

Nimmt man aber die Acetylierung in Gegenwart von Neutralsalzen vor, so behalten die Esterlösungen ihre wertvollen Eigenschaften viel länger. Als solche, auch bei Anwesenheit geringer Mengen Wasser, beschleunigend wirkende Salze seien genannt: Eisenchlorid und -sulfat, Zinksulfat und -chlorid, Kupfervitriol, Zinnchlorür, Antimontrichlorid, Dimethylaminchlorhydrat, Diäthylaminsulfat, Ammoniumsulfat und -chlorid, Magnesium- und Calciumchlorid usw. Nur die Salze der Alkalien scheinen hier zu versagen. Im allgemeinen genügen von den Salzen Mengen von 0,1 bis 0,2 Teile auf 1 Teil Cellulose, um bei Temperaturen, die größtenteils wesentlich unter dem Siedepunkte des Essigsäureanhydrids liegen, eine vollständige und rasche Acetylierung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid zu bewirken. Mit Eisenchlorid wird gearbeitet, indem zu einer Mischung von 5 Teilen Essigsäureanhydrid und 4 Teilen Eisessig 0,1 bis 0,2 Teile feingepulvertes, krystallwasserhaltiges Eisenchlorid und 1 Teil Cellulose gegeben wird. In einem Bade

von etwa 50° erfolgt die Auflösung zu Acetaten in 6 bis 12 Stunden. Bringt man in die gleiche Acetyliermischung 0,25 Teile salzsaures Dimethylamin, so ist nach Erwärmen auf 70° während 80 bis 100 Stunden die Reaktion beendet. Diese Lösungen bleiben monatelang viscos.

Nimmt man als Katalysatoren halogenierte Fettsäuren, so erhält man aus den hiermit dargestellten Acetatlösungen Films und Celluloidmassen besonders hoher Elastizität. Diese ist so groß, daß sich, nach dem Eindunsten der Lösungen, der zurückbleibenden Masse durch Pressen direkt Form geben läßt, was bei anders bereiteten Celluloseestern nicht möglich ist. Man verfährt so, daß 1 Teil Cellulose mit 5 Teilen Anhydrid, 4 Teilen Eisessig und 0,2 bis 0,3 Teilen Monochloressigsäure 200 bis 300 Stunden auf etwa 70° erhitzt werden. Nach dieser Zeit hat sich das Acetat gelöst zu einer dickflüssigen Masse. Eine ähnliche Lösung entsteht bei Zugabe von 2 Teilen Trichloressigsäure zum gleichen Acetyliergemisch und Erwärmen auf 70° während 90 Stunden. Mit Propionsäureanhydrid und Trichloressigsäure erhält man Propionylcelluloseester. Ebenso entsteht der Buttersäureester.

Verhältnismäßig viel sind Ester der pharmazeutisch wichtigen Isovaleriansäure hergestellt. Behandelt man z. B. salzsauren Ekgoninmethylester mit der gleichen Menge Isovalerylchlorid am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade, so entsteht unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure der Isovalerylekgoninmethylester $C_5H_9O \cdot C_{10}H_{16}NO_3$. Aus 174 Teilen β-Äthyltetramethyldiaminoglycerin, das allmählich in kleinen Mengen mit 280 Teilen 20proz. Kalilauge und 120,5 Teilen Isovaleriansäurechlorid versetzt wird, unter Durchschütteln und Kühlung durch Eiszugabe, entsteht der Körper:

$$\begin{array}{l} \quad CH_2 - N(CH_3)_2 \\ \quad | \\ H_5C_2 \cdot C - OCO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \cdot \\ \quad | \\ \quad CH_2 \cdot N(CN_3)_2 \end{array}$$

Der Isovaleriansäurebenzylester

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

entsteht beim Erhitzen von 10,8 Teilen Benzylalkohol, der in 20 Teilen trockenem Benzol gelöst ist, und Eintragen von 7,9 Teilen reinem Pyridin und einer Lösung von 13,05 Teilen Isovalerylchlorid in 20 Teilen trockenem Benzol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler während einer Stunde.

Eine andere Methode zu seiner Darstellung ist folgende: 108 Teile Benzylalkohol und 120 Teile Chinolin werden in der vierfachen Menge trockenen Benzols gelöst und in die so erhaltene Lösung unter Abkühlung und Rühren 99 Teile Phosgen eingeleitet. Zur Lösung des während der Reaktion ausgeschiedenen salzsauren Chinolins fügt man darauf Wasser zu, wäscht die von der wässerigen Schicht getrennte Benzollösung mit Wasser aus, trocknet sie über Chlorcalcium und destilliert das Benzol im Vakuum ab. Den zurückbleibenden Benzylchlorameisenester der Formel $ClCOO \cdot CH_2C_6H_5$ erhitzt man darauf 6 Stunden mit der äquivalenten Menge isovaleriansaurem Natrium auf 160°

und isoliert dann den Ester mittels Benzol. Hier wird also der Weg über den leicht reagierenden Chlorameisenester gewählt.

Die Ester hoch-molekularer Fettsäuren zu bereiten, macht keine größeren Schwierigkeiten; ihre Darstellung geschieht durch die üblichen Methoden. Den Ölsäurekreosotester erhält man beim Mischen von 85 Teilen Kreosot mit 170 Teilen Ölsäure und 40 Teilen Phosphortrichlorid und Erhitzen des Gemisches auf 135°, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Analog entstehen die Ester der Caprylsäure, Laurinsäure, Erucasäure und andere.

Da die Milchsäure sich in Form ihrer Salze vermittels Mineralsäuren schlecht verestern läßt (sie zersetzt sich dabei in Aldehyd und Ameisensäure bzw. Kohlensäure), nach den üblichen Methoden, soll man diese Ester am besten wie folgt erhalten: 250 k entwässerter, roher milchsaurer Kalk von etwa 90% werden fein gepulvert und mit 110 k möglichst starken Alkohols übergossen; nachdem das Pulver mit dem Alkohol genügend gemischt ist, werden 100 k 98proz. roher Schwefelsäure unter Umrühren zugesetzt und dann die Masse auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung 6 bis 8 Stunden erhitzt. Der Endpunkt der Reaktion wird erkannt durch die Abwesenheit freier Schwefelsäure. Dann läßt man die Masse erkalten, filtriert von dem ausgeschiedenen Gips ab und destilliert den Ester im Vakuum. Arbeitet man mit Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure, so ist das Verfahren dasselbe, nur wird in den Brei von milchsaurem Kalk und Alkohol so viel Salzsäure eingeleitet, als dem Calcium entspricht. In diesem Falle kann man auch den Ester ohne vorherige Filtration abdestillieren. Es werden bei diesem Verfahren etwa 80% der Theorie an Ester gewonnen.

Der Ester der Oxalsäure mit p-Kresol entsteht leicht beim Erwärmen des Phenols mit dem zehnten Teil seines Gewichts an entwässerter Oxalsäure auf Wasserbadtemperatur:

$$p\,C_6H_4(CH_3)OH + COOH \cdot COOH \rightarrow p\,C_6H_4(CH_3)O \cdot CO \cdot COOH.$$

Ebenso kann man hierzu Bioxalat oder vierfach saures Oxalat nehmen. Da das m-Kresol unter denselben Bedingungen keinen Oxalsäureester bildet, kann man hierauf eine Trennung der beiden Isomeren gründen. Läßt man m-Kresol mit wasserfreier Oxalsäure in der Kälte stehen, bis die ganze Masse erstarrt ist, so bildet sich der m-Kresolorthooxalsäureester,

$$\begin{array}{ccc} (OH)_2C & \text{——} & C(OH)_2 \\ | & & | \\ H_3C \cdot H_4C_6 \cdot O & & OC_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$

der sich bei 51° wieder in seine Komponenten spaltet.

Nicht so einfach ist die Veresterung der niedrigen Alkohole mit Oxalsäure, während Bernsteinsäure sich ganz normal verhält. Der Grund für diese Schwierigkeit liegt im leichten Zerfall der Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure, die dann weiter in Kohlensäure und Wasser zerfällt oder in Gegenwart eines Alkohols Ameisensäureester als Nebenprodukt liefert. Da dieser Zerfall durch Säuren beschleunigt wird, kann man solche bei der Esterifizierung mit Oxalsäure nicht zusetzen, weil dann die Ausbeute noch

geringer wird. Bei Alkoholen, die wesentlich höher als Wasser sieden (z. B. Amylalkohol), kann man sich dadurch helfen, daß man ohne Katalysator das Gemisch von Oxalsäure plus Alkohol unter Durchleiten von Luft oder anderer indifferenter Gase über 100° erhitzt, wodurch das bei der Veresterung gebildete Wasser in dem Maße, wie es entsteht, aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Nach diesem Verfahren erzielt man fast theoretische Ausbeuten der Oxalsäureester höherer Fettalkohole. Bei Alkoholen, deren Siedepunkt unterhalb 100° liegt, versagt dies Verfahren (also bei Methyl- und Äthylalkohol), da diese flüchtiger als das Wasser sind.

Deshalb muß man bei diesen Alkoholen einen anderen Weg einschlagen. Von den zwei bei der Veresterung von Oxalsäure mit Alkohol — neben Wasser — gebildeten Verbindungen: Monoäthyl- und Diäthylester, ist der letztere am beständigsten, da er über seinen Siedepunkt — 183° — weit erhitzt werden kann. Die freie Oxalsäure dagegen erleidet schon bei 180° einen merklichen Zerfall; am labilsten ist die Zwischenstufe, der Monoester, der schon bei 150 bis 160° in Kohlensäure und Ameisensäureäthylester zerfällt. Deshalb verfährt man folgendermaßen: Zunächst erhitzt man wasserfreie Oxalsäure mit einem starken Überschuß absoluten Alkohols so lange, bis Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Zur rascheren Erreichung dieses Zieles erhitzt man vorteilhaft unter Druck und zwar bei 120°. Um nun aus dem Reaktionsgemisch das Wasser zu entfernen, destilliert man Alkohol plus Wasser bei vermindertem Druck ab, und zwar nimmt man diesen so niedrig, wie es die Flüchtigkeit des Alkohols eben erlaubt. Die Temperatur steigt auf diese Weise nicht über 70°, so daß einerseits kein Zerfall des noch reichlich vorhandenen sauren Esters eintreten kann, andererseits keine größere Rückverseifung stattfindet. Nun fügt man zu dem ausgekühlten Reaktionsgemisch, das aus neutralem Ester, saurem Ester und Oxalsäure besteht, von neuem absoluten Alkohol hinzu und verfährt wie oben und so noch ein drittes oder viertes Mal. Bei jeder Wiederholung dieses Prozesses verschiebt sich das Gleichgewicht immer mehr zugunsten des neutralen Esters, bis schließlich nur noch dieser vorhanden ist. Dann destilliert man ab, wobei zuerst Alkohol, dann der Diester ohne Zersetzung übergeht. Der bei den einzelnen Operationen übergehende Alkohol wird rektifiziert; es lassen sich daraus noch kleine Mengen neutralen Esters gewinnen. Geringere Quantitäten von Monoester können aus dem Vorlauf gewonnen werden.

Bringt man so z. B. 120 k trockene Oxalsäure und 200 k absoluten Alkohol zur Verarbeitung, so erhitzt man zuerst 6 Stunden auf 120°, dann destilliert man im Vakuum Alkohol und Wasser derart ab, daß ein im Dampf befindliches Thermometer von 35 bis 50° ansteigt. Dieselbe Operation wiederholt man noch zweimal mit der gleichen Menge Alkohol; zum Schluß destilliert man Alkohol plus Ester bei gewöhnlichem Druck ab und erhält so 160 k reinen Ester.

Für Methyloxalat gelten die gleichen Verhältnisse; nur kann man hier die Operation vereinfachen, indem man jedesmal nach Erzielung des Gleichgewichtes das feste Oxalat auskrystallisieren läßt und abfiltriert.

Dieses interessante Verfahren zeigt, wie durch Verminderung des Druckes das reaktionshindernde Wasser entfernt werden kann.

Den Weinsäurediphenylester erhält man durch Kondensation von Weinsäure und Phenol mittels Phosphoroxychlorid folgendermaßen: Feingepulvertes, durch längeres Erwärmen bei 110° vollständig getrocknetes neutrales Kaliumtartrat wird in molekularer Menge mit der doppelt molekularen Menge von reinem krystallisiertem Phenol und etwa $^1/_3$ der nötigen Menge Phosphoroxychlorid (im ganzen $^4/_3$ der molekularen Menge) gut gemischt in einem Kolben, der hierauf mit einem Bunsenventil verschlossen wird. Man erhitzt den Kolben 15 Stunden lang auf dem Wasserbad und gibt in Pausen von etwa 1 Stunde das übrige Phosphoroxychlorid zu; nach Einbringung des letzten Anteiles erhitzt man noch 5 Stunden. Der erkaltete Kolbeninhalt, ein homogener Brei, wird in viel kaltes Wasser eingetragen und man erhält so den Ester:

$$\begin{matrix} COOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}OOH \end{matrix} + 2\,C_6H_5OH \rightarrow \begin{matrix} COO \cdot C_6H_5 \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}OO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Es sei noch darauf hingewiesen, daß man auch aus manchen ungesättigten Carbonsäuren leicht Ester bekommen kann, z. B. aus verschiedenen Acetylencarbonsäuren. So erhält man beim Mischen der Säure

$$C_5H_{11}C : C \cdot COOH$$

(1 k) mit 1 k absolutem Alkohol und 100 cc Schwefelsäure von 66° Bé beim Erhitzen im Wasserbad während 36 Stunden den Äthylester. Auch bei Veresterung mit Phosphorpentachlorid erweist sich diese (sowie ähnliche Säuren) beständig.

Die Ester der aromatischen Säuren werden im allgemeinen nach denselben Methoden erhalten, wie die der aliphatischen Säuren. Ebenso wie vorher, soll auch hier, bei Gelegenheit, von der „Esterifizierung" der Phenole gesprochen werden.

Vom Benzoylchlorid ausgehend, gelangt man vom Dimethylaminotrimethylcarbinol zur Benzoylverbindung einfach durch Zusammenbringen der beiden Körper in einem Lösungsmittel, ebenso wie bei aliphatischen Säuren; oft empfiehlt es sich auch, das Benzoylchlorid in alkalischer Lösung wirken zu lassen, zur Erleichterung der Reaktion.

Von großem Interesse sind die Ester der substituierten Benzoesäure, wie Salicylsäure, Anthranilsäure, Oxyanthranilsäure und ähnliche.

Die „Salole", d. h. Salicylsäureester der Phenole, werden hauptsächlich mit den Phosphorchloriden dargestellt, z. B. nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} + 2\,C_6H_5OH + POCl_3 \rightarrow 2\,C_6H_4\begin{matrix} OH \\ COOC_6H_5 \end{matrix} + HPO_3 + 3\,HCl,$$

und zwar wendet man die Natriumsalze der organischen Körper an, um die

Reaktion der entstehenden Metaphosphorsäure auf das Phenol zu verhindern. Nimmt man an Stelle der Phosphorchloride Phosgen, so verläuft die Bildung des Salols nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix} + C_6H_5ONa + COCl_2 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOC_6H_5\end{matrix} + 2\,NaCl + CO_2\,.$$

Interessant ist, daß an Stelle der Mineralsäuren als Katalysator auch aromatische Sulfosäuren treten können; man kann z. B. den Salicylsäureglycerinester bekommen, wenn man zu einem Gemisch der entsprechenden organischen Komponenten Phenolsulfosäure gibt. Diesen Ester kann man übrigens auch erhalten durch ein dem Austauschverfahren auf S. 112 ähnliches: 100 T. Salicylsäuremethylester und 120 T. Glycerin werden mit 0,2 T. essigsaurem Natrium allmählich auf 195° erhitzt, wobei eine milchige Flüssigkeit überdestilliert, die aus Wasser und etwas Ester besteht. Bei genannter Temperatur mischen sich die vorher getrennten Flüssigkeitsphasen, und der Alkohol, mit wenig Methylester, geht über. Von Beginn der Alkoholdestillation an steigert man die Temperatur innerhalb eines Tages auf 220°, bis kein Alkohol mehr übergeht. Aus dem mit Wasser versetzten Reaktionsprodukt kann man dann den Glycerinester gewinnen:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\COO\cdot CH_3\end{matrix} + C_3H_5(OH)_3 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}OH\\COO\cdot CH_2\\CHOH\\CH_2OH\end{matrix} + CH_3OH$$

Zu substituierten Salicylsäureestern gelangt man durch Umsetzung von Monohalogenaceton mit salicylsaurem Natrium in fast quantitativer Reaktion:

$$CH_3COCH_2Cl + C_6H_4\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}COOCH_2COCH_3\\OH\end{matrix}$$

wobei man zweckmäßig wie folgt verfährt: 180 T. salicylsaures Natrium werden mit 200 T. Spiritus übergossen; man gibt dann 92,5 T. Monochloraceton hinzu und erhitzt im Wasserbade am Rückflußkühler, bis der stechende Geruch des Chloracetons verschwunden ist, worauf nach Abdestillieren des Alkohols der Ester leicht zu isolieren ist. Andere substituierte Ester erhält man aus Halogenmethyläthern

$$Hal\cdot CH\cdot R_1—O—R$$

und Natriumsalicylat in ähnlicher Weise.

Da das Menthol eine sehr geringe Veresterungsgeschwindigkeit hat und auch gegen die üblichen, die Veresterung beschleunigenden und wasserentziehenden Mittel, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorchloride, sehr empfindlich ist, lassen sich die Ester des Menthols mit organischen Säuren nur schwer in guter Ausbeute gewinnen. Während die Darstellung der Mentholester mit fetten Säuren (D. R. P. Nr. 80 711) infolge der größeren Esterifizierungs-

geschwindigkeit und Beständigkeit derselben gegen anhaltend hohe Temperaturen noch verhältnismäßig leicht ausführbar ist, sind die Schwierigkeiten bei den aromatischen Säuren weit größer, so daß man bei der Darstellung solcher Ester gewöhnlich nicht von der Säure selbst, sondern von ihrem Chlorid oder Anhydrid ausgehen mußte (Journ. Chem. Soc. 83, 1213; 85, 1662). Ganz besonders schwierig ist es wegen der angeführten Gründe, den Salicylester des Menthols in einer die technische Verwendbarkeit des Verfahrens ermöglichenden Ausbeute, zu gewinnen. Es gelingt aber den Ester technisch darzustellen nach einem Verfahren, wie es zur Darstellung von Harzsäureestern (D. R. P. Nr. 32 083) üblich ist, indem Menthol mit Salicylsäure unter Durchleiten eines das Abführen der gebildeten Wasserdämpfe befördernden Gasstromes (Wasserstoff, Kohlensäure od. dgl.) auf eine den Schmelzpunkt des Gemisches übersteigende Temperatur (jedoch unterhalb 220°) genügend lange erhitzt wird.

Es werden z. B. 30 T. Menthol mit 140 T. Salicylsäure unter Hindurchleiten eines Gasstromes mehrere Stunden lang im Ölbad auf 140 bis 220° erhitzt. Das Reaktionsgemisch — nach Verdünnung mit Äther oder einem anderen, flüchtigen Lösungsmittel — fraktioniert, destilliert im Vakuum und so erhält man in der höchstsiedenden Fraktion (130° bei 12 mm) den Ester in einer Ausbeute von 75 bis 80% der Theorie.

Es ist dieses Verfahren dem auf S. 117 erwähnten an die Seite zu stellen, denn auch hier hebt man die reaktionshemmende Wirkung durch rein physikalische Methoden auf.

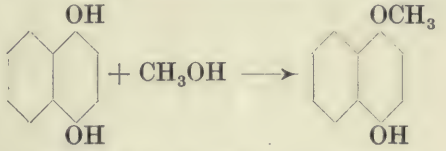
Der als Riechstoff wichtige Anthranilsäuremethylester entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung von 1 Gewichtsteil Anthranilsäure und 5 Volumteilen Methylalkohol. Es bildet sich zuerst salzsaure Anthranilsäure, so daß man auch direkt von dieser ausgehen kann, indem man sie mit Methylalkohol begießt und Salzsäure einleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich bis zum Sieden, und es tritt allmähliche Lösung ein. Nach Sättigung läßt man einige Stunden stehen und erhitzt schließlich 1 Stunde lang im Wasserbade am Rückflußkühler. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von salzsaurem Methylester. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird der Rückstand mit Soda übersättigt und der Ester wie üblich isoliert.

Löst man 16,4 T. Eugenol in 105 T. wässeriger Normalalkalilauge und 25 bis 50 T. Benzol, so erwärmt sich diese Lösung nach Zugabe von 19 bis 20 T. o-Nitrobenzoylchlorid von selbst; die Lösung wird so lange kräftig gerührt oder geschüttelt, bis sich das Ende der Reaktion durch das Verschwinden der gelben Farbe des Eugenolsalzes zu erkennen gibt. Die Lösung enthält also alsdann das o-Nitrobenzoyleugenol, das nach Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe — wie analoge Derivate — als Lokalanästheticum dient. Ein anderer, gleich wirkender Ester, ist der 3, 4-Diaminobenzoesäuremethylester. Er wird gewonnen durch Esterifizierung von z. B. 20 g desselben mit 300 cc Methylalkohol, der mit Salzsäure gesättigt ist. Nach 7stündigem Erhitzen am Rückflußkühler ist die Reaktion vollendet.

Zu dem Cynnamiltrijod-m-kresol kommt man, wenn 14,8 k Zimtsäure

mit 48,6 k m-Trijodkresol und 8,5 k Phosphoroxychlorid in 100 l Benzol gelöst und 30 Stunden in gelindem Sieden gehalten werden. Nach dem Erkalten wird von etwas Harz — wohl aus der Zimtsäure entstanden — getrennt und das Produkt isoliert.

Zum Schluß sei noch die Darstellung der Monoalkyläther des 1, 4-Dioxynaphthalins beschrieben. Während einzelne phenolartige Körper sich nach der gewöhnlichen Esterifizierungsmethode durch Behandlung mit einem Gemisch von Alkohol und Mineralsäure bei gewöhnlichem Druck ätherifizieren lassen, gelingt es bei Dioxyderivaten nicht so leicht, auf diese Weise zu alkylieren; es entstehen meist gleich die Dialkyläther. Läßt man aber auf 1, 4-Dioxynaphthalin das Esterifizierungsgemisch nur so lange wirken, bis das Dioxynaphthalin nahezu verschwunden ist, so erhält man die Monoalkyläther. Demnach löst man 50 T. des Dioxynaphthalins kalt in 250 T. methylalkoholischer Salzsäure (18 g HCl in 100 cc) und überläßt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur 18 Stunden sich selbst. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man dann den Monomethyläther



Ebenso entstehen der Äthyl- und Isoamyläther.

Tabelle betr. Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an Trioxyd (Gnehm).[1]

Durch Titrieren gefunden	Das Oleum enthält %		Durch Titrieren gefunden	Das Oleum enthält %		Durch Titrieren gefunden	Das Oleum enthält %	
SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_3	SO_4H_2	SO_3
81,6326	100	0	87,8775	66	34	93,9387	33	67
81,8163	99	1	88,0612	65	35	94,1224	32	68
82,0000	98	2	88,2448	64	36	94,3061	31	69
82,1836	97	3	88,4285	63	37	94,4897	30	70
82,3674	96	4	88,6122	62	38	94,6734	29	71
82,5510	95	5	88,7959	61	39	94,8571	28	72
82,7346	94	6	88,9795	60	40	95,0408	27	73
82,9183	93	7	89,1632	59	41	95,2244	26	74
83,1020	92	8	89,3469	58	42	95,4081	25	75
83,2857	91	9	89,5306	57	43	95,5918	24	76
83,4693	90	10	89,7142	56	44	95,7755	23	77
83,6530	89	11	89,8979	55	45	95,9591	22	75
83,8367	88	12	90,0816	54	46	96,1428	21	79
84,0204	87	13	90,2653	53	47	96,3265	20	80
84,2040	86	14	90,4489	52	48	96,5102	19	81
84,3877	85	15	90,6326	51	49	96,6938	18	82
84,5714	84	16	90,8163	50	50	96,8775	17	83
84,7551	83	17	90,0000	49	51	97,0612	16	84
84,9387	82	18	91,1836	48	52	97,2448	15	85
85,1224	81	19	91,3673	47	53	97,4285	14	86
85,3061	80	20	91,5510	46	54	97,6122	13	87
85,4897	79	21	91,7346	45	55	97,7959	12	88
85,6734	78	22	91,9183	44	56	97,9795	11	89
85,8571	77	23	92,1020	43	57	98,1632	10	90
86,0408	76	24	92,2856	42	58	98,3469	9	91
86,2244	75	25	92,4093	41	59	98,5306	8	92
86,4081	74	26	92,6530	40	60	98,7142	7	93
86,5918	73	27	92,8367	39	61	98,8979	6	94
86,7755	72	28	93,0204	38	62	99,0816	5	95
86,9591	71	29	93,2040	37	63	99,2653	4	96
87,1428	70	30	93,3877	36	64	99,4489	3	97
87,3265	69	31	93,5714	35	65	99,6326	2	98
87,5102	68	32	93,7551	34	66	99,8163	1	99
87,6938	67	33						

[1] Taschenbuch für die Färberei und Farbenfabrikation. Berlin 1902. Julius Springer.

Schmelzpunkte der Schwefelsäure und des Oleums von 0 bis 100 proz. SO_3.

Schwefelsäure				Oleum		
Ges. SO_3 %	Schmelzpunkt	Ges. SO_3 %	Schmelzpunkt	SO_3 frei %	Schmelzpunkt	
1	— 0,6°	69	+ 7,0°	0	+10,0°	
2	— 1,0	70	+ 4,0	5	+ 3,5	
3	— 1,7	71	— 1,0	10	— 4,8	
4	— 2,0	72	— 7,2	15	—11,2	
5	— 2,7	73	—16,2	20	—11,0	
6	— 3,6	74	—25,0	25	— 0,6	
7	— 4,4	75	—34,0	30	+15,2	
8	— 5,3	76 sog.	—32,0	35	+26,0	
9	— 6,0	77 66°	—28,2	40	+33,8	
10	— 6,7	78 Bé	—16,5	45	+34,8	
11	— 7,2	79	— 5,2	50	+28,5	
12	— 7,9	80	+ 3,0	55	+18,4	
13	— 8,2	81	+ 7,0	60	+ 0,7	
14	— 9,0	81,36	+10,0	65	+ 0,8	
15	— 9,3	82	+ 8,2	70	+ 0,9	
16	— 9,8	83	— 0,8	75	+17,2	
17	—11,4	84	— 9,2	80	+22,0	
18	—13,2	85	—11,0	85	+33,0	(27°)[1]
19	—15,2	86	— 2,2	90	+34,0	(27,7°)
20	—17,1	87	+13,5	95	+36,0	(26°)
21	—22,5	88	+26,0	100	+40,0	(17,7°)
22	—31,0	89	+34,2			
23	—40,1	90	+34,2			
—	unter	91	+25,8			
—	—40,0	92	+14,2			
61	—40,0	93	+ 0,8			
62	—20,0	94	+ 4,5			
63	—11,5	95	+14,8			
64	— 4,8	96	+20,3			
65	— 4,2	97	+29,2			
66	+ 1,2	98	+33,8			
67	+ 8,0	99	+36,0			
68	+ 8,0	100	+40,0			

[1] Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte des noch nicht polymerisierten, frisch hergestellten Oleums.

Spezifisches Gewicht der konzentrierten und rauchenden Schwefelsäure bei 15 und 45°.

H_2SO_4 %	Ges. SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Gew. bei 15°	Spez. Gew. bei 45°
95,98	78,35	—	1,8418	—
96,68	78,92	—	1,8429	—
96,99	79,18	—	1,8431	—
97,66	79,72	—	1,8434 Max.	—
98,65	80,53	—	1,8403	—
99,40	81,14	—	1,8388 Min.	—
99,76	81,44	—	1,8418	—
100,00	81,63	0,0	1,8500	1,822
—	83,46	10,0	1,888	1,858
—	85,30	20,0	1,920	1,887
—	87,14	30,0	1,957	1,920
—	88,97	40,0	1,979	1,945
—	90,81	50,0	2,009	1,964 Max.
—	92,65	60,0	2,020 Max.	1,959
—	94,48	70,0	2,018	1,942
—	96,32	80,0	2,008	1,890
—	98,16	90,0	1,990	1,864
—	100,00	100,00	1,984	1,814

Spezifisches Gewicht der rauchenden Schwefelsäure bei 35°.

Ges. SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Gew.	Ges. SO_3 %	SO_3 frei %	Spez. Gew.
81,63	0	1,8186	91,18	52	1,9749
81,99	2	1,8270	91,55	54	1,9760
82,36	4	1,8360	91,91	56	1,9772
82,73	6	1,8425	92,28	58	1,9754
83,09	8	1,8498	92,65	60	1,9738
83,46	10	1,8565	93,02	62	1,9709
83,82	12	1,8627	93,38	64	1,9672
84,20	14	1,8692	93,75	66	1,9636
84,56	16	1,8756	94,11	68	1,9600
84,92	18	1,8830	94,48	70	1,9564
85,30	20	1,8919	94,85	72	1,9502
85,66	22	1,9020	95,21	74	1,9442
86,03	24	1,9092	95,58	76	1,9379
86,40	26	1,9158	95,95	78	1,9315
86,76	28	1,9220	96,32	80	1,9251
87,14	30	1,9280	96,69	82	1,9183
87,50	32	1,9338	97,05	84	1,9115
87,87	34	1,9405	97,42	86	1,9046
88,24	36	1,9474	97,78	88	1,8980
88,60	38	1,9534	98,16	90	1,8888
88,97	40	1,9584	98,53	92	1,8800
89,33	42	1,9612	98,90	94	1,8712
89,70	44	1,9643	99,26	96	1,8605
90,07	46	1,9672	99,63	98	1,8488
90,44	48	1,9702	100,00	100	1,7370
90,81	50	1,9733			

Sachregister.

Abfallfett, Sulfurierung 33.
Acetylencarbonsäuren, Ester 118.
Aldehyde, Sulfosäuren 67.
Alizarin 101, 102; Sulfosäure, Alkalischmelze 102.
Alizarinbordeaux 69.
Alkalischmelze 93.
Ameisensäure, Ester 108.
Amidoanthrachinon, Sulfosäure, Alkalischmelze 102.
Amidobenzolsulfosäuren, Alkalischmelze 97.
Amidonaphtholdisulfosäure, Alkalischmelze 94.
Amidonaphthol, Ester 106.
Amidonaphtholsulfosäure 74, 75, 100.
Amidooxyanthrachinon 102.
Amidophenol 97.
m-Amidophenol 94.
m-Amidophenolsulfosäure 71.
p-Amidophenolsulfosäure 87.
Ammoniakrotöle 18.
Amylalkohol, Ester 104, 105, 110.
Anätzen 32.
Anilin, Sulfosäuren 66.
Anthracen, Sulfosäuren 69, 75, 76.
Anthrachinon, Sulfosäuren 69.
Anthrachinon-a-sulfosäure 90.
Anthrachinon, Sulfosäuren, Alkalischmelze 101, 102.
Anthraflavin 102.
Anthragallolsulfosäure 88.
Anthranilsäure, Ester 120.
Anthrapurpurin 102.
Anthrapurpurin, Ester 112.
Anthrarufin, Sulfosäuren, Alkalischmelze 101.
Äthylalkohol, Ester 104, 105, 111.
Äthylnitrit 104.
Äthylschwefelsäurechlorid 106.

Backprozeß 78.
Bariumoxydschmelze 102.
Benzidin, Sulfosäuren 78.
Benzol, Disulfosäure 65.
Benzol, Monosulfosäure 65.
Benzolsulfinsäure 87.
Benzol, Sulfosäuren, Alkalischmelze 96.
Benzylalkohol 115.
Borneol, Ester 110.
Borsäure, Wirkung bei Sulfurierung 78.
Brenzcatechin, Disulfosäure 96.
Brenzcatechin, Sulfosäure 94.
p-Bromguajakol 91.
Buttersäure, Ester 111.

Caprylalkohol, Ester 108.
Caprylsäure, Ester 116.
Carvacrol, Ester 110.
Cellulose, Ester 103, 113.
Chinin, Ester 110.
Chlorameisensäure, Ester 109.
Chlornaphthalindisulfosäure, Alkalischmelze 94.
m-Chlorphenolsulfosäure, Alkalischmelze 94.
Chromotropsäure 94, 99.
Chrysazin, Sulfosäuren, Alkalischmelze 101.
Croceinsäure 73.

Destillatglycerin 35.
Diaminobenzoesäure, Ester 120.
Diäthylsulfat 106.
Dichlorbenzaldehyd 91.
m-Dichlorbenzolsulfosäure 66.
o-Dichlorbenzolsulfosäure, Alkalischmelze 94.
Dimethylcarbonat 110.
Dimethylsulfat 105.
Dinitrobenzol 89.
Dioxynaphthalin 100.
—, Esterifizierung 121.
—, Ester 106.
—, Sulfosäure 94, 99.
Dioxystearinsäure 9.
Distearylglycerinphosphorsäure 107.

Ekgoninmethylester 115.
Erucasäure, Ester 116.

Esterifizierung 103.
Eugenol, Ester 110, 120..

Flavopurpurin 102.

Gallaminblau 71.
Glyceride, Hydrolyse 2.
Glycerin, Ester 104, 109, 112.
Glycerinwässer 34.
Guajacol, Ester 107, 110.
—, Schwefelsäureester 106.

Hexachlordimethylcarbonat 108.

Ichthyol 92.
Infusorienerde, Wirkung bei Sulfurierung 75.
Isoanthraflavinsäure 102.
Isovaleriansäure, Ester 110, 115.

Jodzahl 39.

Kaliumpyrosulfat, zur Sulfurierung 79.
Kalkschmelze 102.
Kohlensäure, Ester 107.
Kresol 65, 67.
—, Oxalsäureester 116.
—, Sulfosäuren 79.
Kugelhahnpipette 56.

Laurinsäure, Ester 116.

Menthol, Ester 110, 119.
Metanilsäure, Alkalischmelze 94, 97.
Metaphosphorsäure, Zusatz bei Sulfurierung 78.
Methylester 86.
Milchsäure, Ester 116.
Monopolöl 22.
Monopolseifen 21.

Naphthalin, Polysulfosäuren 92.
—, —, Alkalischmelze 100.
—, Sulfosäuren 68, 71.
—, —, Alkalischmelze 99.
—, Sulfurierung 50.
Naphthionsäure 73.
a-Naphtholcarbonat 74.
Naphthole 97.
Naphthol, Sulfosäuren 74.
—, Sulfosäureester 106.
—, Trisulfosäure, Alkalischmelze 99.
Naphthylamin, Sulfosäuren 73.
—, Sulfosäuren, Trennung 82.
—, Sulfurierung 54.
Naphthylamin, Disulfosäure, Alkalischmelze 100.
Naphthylsulfhydrat 92.
Natriumbisulfat, zur Sulfurierung 79.
Natriumbisulfit 106.
—, zur Fettspaltung 43.
Nigrotinsäure 100.
a-Nitroanthrachinon 90.
Nitrobenzol 70, 89.
—, Sulfosäure 66.
Nitronaphthalin 90.
—, Sulfosäuren 68.
m-Nitro-o-oxybenzylchlorid 91.
Nitrophenol 91.
Nitrotoluol, Sulfosäure 46.

Ölsäure 6, 11.
—, Ester 116.
—, Umwandlung in Oxystearinsäure 38.
Olivenöl, Sulfurierung 11.
Oxalsäure, Ester 116.
Oxyanthrachinon 102.
Oxyanthrarufin, Sulfosäure 101.
m-Oxybenzaldehyd 67.
m-Oxybenzoesäure 102.
Oxynaphthoedisulfosäure, Alkalischmelze 100.
Oxynaphthoesäure 100.
Oxystearinsäure 6, 11, 38.

Palmöl 38.
Perchlormethylformiat 108.
Phenol 96.
—, Sulfurierung 49.
Phenolcarbonat 108.
p-Phenolsulfosäure 71.
—, Alkalischmelze 96.
—, Weinsäureester 118.
Phenylendiamin, Sulfosäuren 66.
Phosgen, zur Esterifizierung 107.
Phosphorsäure, Ester 107.
Polyricinolsäuren 11, 12.
Pyridinchlorcarbonyle 108.
Pyrogallol, Ester 112.

Quecksilber, Wirkung bei Sulfurierung 75.

Resorcin 96.
—, Diacetat 113.
—, Ester 106, 111.
Ricinolsäure 6, 11.
Ricinolsäureester 9, 10.

Saccharin 70.
Salicylsäure, Ester 118..

Salole 118.
Salpetersäure, Ester 103.
Säureteer 34.
Schaeffersche Säure 73.
Schmälzöle 24.
Schwefelsäure, Analyse 56.
—, Ester 105.
Schweflige Säure, zur Fettspaltung 43.
Stillingiatalg 39.
Sulfobenzoesäure 102.
Sulfurierung, mit schwefliger Säure 84.
—, Temperaturkoeffizient 48.

Tetramethyldiamidobenzhydrol 88.
Tetraoxyanthrachinon 102.
Thanner Verfahren 19.
Thiosulfosäuren 88.
Tierkohle, Wirkung bei Sulfurierung 75.
Toluol, Sulfosäuren, Trennung 80.
Toluol, Sulfochlorid 70.
—, Sulfosäuren 65, 67, 71.
m-Toluylaldehyd 68.
Tournant-Öl 13.
Trennung der Sulfosäuren 79.
Türkischrotöl 12.
Twitchell-Prozeß 2, 4.

Vanadin, Wirkung bei Sulfurierung 75.
Versäuerung 1, 25.

Wasserlösliche Öle 21.
Weinsäure, Diphenylester 118.
Weißbad 12.

Xylolsulfosäure, Hydrolyse 55.

Zimtsäure, Ester 120.

Namenregister.

Armstrong 54.

Balbiano 4.
Batik 107.
Baum 79.
Béhal 108.
Beltzer 17, 24.
Benedict 38.
Bogajewsky 12.

Crafts 55.

Darmstädter 97.
David 38, 41.
Delarue 43.
Dreymann 34.
Dubovitz 7, 33, 38.

Erban 14, 23.
Erdmann 48, 53.
Euwes 71.

Fanto 3.
Faraday 43.
Fischli 24.
Frémy 5.
Friedländer 101.

Gattermann 85.
Geitel 2, 6, 10.
Gnehm 58.
Grün 9.

Hantzsch 45.
Hartel 43.
Hausamann 43.
Herbig 11, 17, 25.
Hollemann 49.

Iljinsky 76.

Jacobsen 71.
Juillard 8, 11.

Kassler 26, 36.
Kellner 4.
Klimont 3.
Knietsch 58.
Kobert 22.
Koch 101.
Kornfeld 25.
Krafft 111.
Kremann 3.

Lach 28.
Lamberts 79.
Lewkowitzsch 1, 7, 35, 41.
Liechti 10.
Lochtin 15.
Lunge-Rey 56.

Martinsen 46.
Mebus 15.
Müller-Jacobs 10, 38.

Obermiller 48, 49, 53.

Piria 44.
Potolowsky 43.
Prats 59.

Roos 111.
Rosauer 27, 32, 39.
Runge 13.

Sandberg 43.
Saytzeff 6.
Schäffer 97.
Scheurer-Kestner 11.
Schmidt 76.
Shukoff 34.
Stein 43.
Storck 13.
Stritar 13.
Suida 10.

Treadwell 56.

Ulzer 3, 107.

Vernon 57.

Walden 45.
Wegscheider 2, 4.
Weinstein 26.
Wendt 75.
Wetterkamp 6.
Wichelhaus 44, 97.
Winter 36.
Wohl 113.
Woldenberg 9.
Wright 2.
Wunder 43.
Wuth 13.
Wynne 54.

Patentregister.

Auswahl von Patenten für

a) Darstellung von Sulfosäuren.

	D. R. P.	S.
Sulf. mit Oleum		
Toluol	137 935	65
		67
m-Dichlorbenzol	120 345	66
m-Oxybenzaldehyd	105 006	67
Kresol	112 545	67
p-Phenylendiamin	47 426	67
	78 834	67
Naphthalindisulfosäure	80 464	68
Naphthalintrisulfosäure	38 281	68
Toluylaldehyd	134 978	68
p-Dimethylaminobenzaldehyd	95 829	68
Anthrachinon	170 329	69
Naphthylamin	41 957	69
	40 571	69
Alizarin	63 692	69(65)
Bordeaux	64 418	69
Sulf. mit SO_3HCl	8 764	70
	89 997	70
	118 393	70
	176 227	70
Sulf. mit konzentrierte Säure.		
Toluol	35 211	71
Phenol	141 751	71
m-Amidophenol	70 788	71
Naphthylamin	75 066	74
Sulf. mit Zusatz von Quecksilber	149 801	76
	(160 104)	77
Ersatzmittel:		
Phosphorsäure	19 721	78
Äthionsäure	19 847	78
Benzidin (Backverfahren)	44 779	78
	44 784	78
Sulf. mit Salzen	61 730	79
Pyrosulfate	(148 703)	79
Bisulfat	77 311	79
	148 703	79
Polysulfate	113 784	79
Zusatz von Tierkohle usw.	84 892	75
	71 556	75
	75 455	75
Zusatz von Tierkohle usw.	74 639	75
Trennung der Sulfosäuren	36 491	83
	82 676	81
	79 234	82
	96 106	82
	154 655	82
Ichthyolpräparate	35 216	
	38 416	
	56 401	
	72 049	
	65 850	
	76 128	
	82 075	
	78 835	
	99 765	
	107 233	
	114 393	
	120 015	
	127 505	
	141 185	
	216 906	
Sulf. mit schwefliger Säure und ihren Salzen:		
Anilin	95 830	85
	132 621	
	130 119	85
Benzol	171 789	87
Nitrosophenol	71 368	87
Nitrobenzol	109 487	89
m-Dinitrobenzol	86 097	89
1-Nitronaphthalin	92 081	90
1-Nitroanthrachinon	164 292	90
o-Chlor-p-dimethylamidobenzaldehyd	107 918	90
Nitrobenzaldehyd	99 223	91
m-Nitro-o-oxybenzylchlorid	150 313	91

b) Alkalischmelze.

Sulfosäuren des	Eng. Pat.	
Naphthalin	89 (12. 1. 1869)	97
Anthrachinon	1936 (26. 6. 1869)	107
	D. R. P.	
m-Amidobenzol	44 792	97
	48 151	97

	D. R. P.	S.
Amidonaphthol	68 721	94
Naphthol	67 829	99
	67 563	99
	67 000	100
	81 210	96
Naphthalin (Spaltung)	79 628	100
	81 484	100
Chlorphenol	97 099	94
	74 744	94
	104 902	94
	137 119	94
Erdalkalischmelze	106 505	102
	148 875	102
c) Esterifizierung.		
Schwefelsäure	77 278	105
	113 329	105
	133 542	107
	73 165	106
	(133 459)	
Phosphorsäure	74 748	107
	95 578	107
Schwefligesäure	115 335	107
	126 136	107
	(208 638)	
Salole	38 973	118
	39 184	119
	70 054	119
Ekgonin	47 713	115
Isoeugenol	74 748	107
	57 568	107
Ölsäure	70 483	116
Ameisensäure	115 334	108
	199 873	109
Esterifizierung mittels Sulfosäuren	69 115	111
	76 574	111
Salicylsäure	126 311	119
	127 139	119
	137 585	119
	146 849	119
	171 453	119
Anthranilsäure	120 120	120
	122 568	120
Cellulose	159 524	113
	185 837	113
	139 669	113
	184 201	113
	203 178	113
	203 642	113
	206 950	115
Oxalsäure	137 584	116
	141 421	116
Milchsäure	171 835	116
Weinsäure	101 860	118
Diaminoalkylester	173 631	115
Aminobenzoesäure	189 333	120
	211 801	120
	213 459	120
	218 389	120
1, 4-Dioxynaphthalin	173 730	121
Kohlensäure	58 129	107
	109 933	107
	114 025	107
	114 396	107
	116 386	107
	117 624	107
	118 566	107
	118 536	107
	120 863	107
	120 865	107
	122 096	107
Phenol	111 297	111
Resorcin	103 857	111
	122 145	112
Pyrogallol	104 663	112
	105 240	112
	105 871	112
	124 408	112
Eugenol	109 445	112
	98 522	120
Kresol	106 506	120

TP
201
W5

Wichelhaus, Hermann
Sulfurien.

~~P&A Sci.~~

ENGINEERING

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY